

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

THIEME GRAÇA FATORI DEGUCHI

**ESTUDO DO EQUILÍBRIO QUÍMICO DE COMPOSTOS MODELO DE
TANINOS COM ÍONS METÁLICOS PARA O TRATAMENTO DE
EFLUENTES INDUSTRIAIS**

CURITIBA

2014

THIEME GRAÇA FATORI DEGUCHI

**ESTUDO DO EQUILÍBRIO QUÍMICO DE COMPOSTOS MODELO
DE TANINOS COM ÍONS METÁLICOS PARA O TRATAMENTO
DE EFLUENTES INDUSTRIAIS**

Dissertação de Mestrado apresentada como requisito parcial para obtenção do título de Mestre ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciências dos Materiais – PIPE, da Universidade Federal do Paraná.

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Ana Lucia Ramalho Mercê

CURITIBA

2014

D321e

Deguchi, Thieme Graça Fatori.

Estudo do equilíbrio químico de compostos modelo de taninos com íons metálicos para o tratamento de efluentes industriais./ Thieme Graça Fatori Deguchi. – Curitiba, 2014.

111 f. : il. [algumas color.]; 30 cm.

Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Paraná, Setor de Ciências e Tecnologia, Programa de Pós-graduação em Engenharia e Ciências dos Materiais – PIPE, 2014.

Orientadora: Ana Lucia Ramalho Mercê.

Bibliografia: p. 88-95.

1. Físico-química. 2. Ciências dos materiais. 3. Engenharia. I. Mercê, Ana Lucia Ramalho. II. Universidade Federal do Paraná. III. Título.

CDD: 660.28



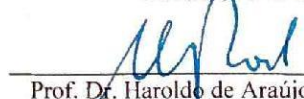
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais- PIPE
Setor de Tecnologia

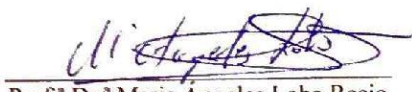
RELATÓRIO DE DEFESA DE DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

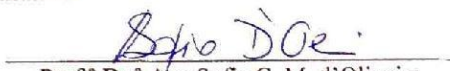
Aos trinta dias do mês de maio de 2014, na Sala de Aula do PIPE - no Centro Politécnico - UFPR, foi instalada pela Prof.^a Dr.^a Ana Sofia C. M. de Oliveira, coordenadora do PIPE – Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais, a Banca Examinadora para a ducentésima septuagésima sexta defesa de dissertação de mestrado na área de concentração: Engenharia e Ciência dos Materiais. Estiveram presentes no ato, além do coordenador do Curso de Pós-Graduação, professores, alunos e visitantes. A Banca Examinadora, atendendo a determinação do colegiado do Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciências dos Materiais, foi constituída pelos professores doutores: Prof.^a Dr.^a Ana Lúcia R. Mercê (UFPR), Haroldo de Araújo Ponte (UFPR), Maria Ángeles Lobo Recio (UFSC). Às 14:00 horas, a banca iniciou os trabalhos, convidando a candidata **THIEME GRAÇA FATORI DEGUCHI** a fazer a apresentação da dissertação de mestrado intitulada **“ESTUDO DO EQUILÍBRIO QUÍMICO DE COMPOSTOS MODELO DE TANINOS COM ÍONS METÁLICOS PARA O TRATAMENTO DE EFLUENTES INDUSTRIAIS”**. Encerrada a apresentação, iniciou-se a fase de arguição pelos membros participantes. Tendo em vista a dissertação e a arguição, a banca decidiu pela APROVAÇÃO do candidato. (de acordo com a determinação dos artigos 68 e 69 da resolução 65/09 de 09.11.2009).

Curitiba, 30 de maio de 2014.


Prof.^a Dr.^a Ana Lúcia R. Mercê
Orientador


Prof. Dr. Haroldo de Araújo Ponte
Examinador


Prof.^a Dr.^a Maria Ángeles Lobo Recio
Examinador


Prof.^a Dr.^a Ana Sofia C. M. d'Oliveira
Coordenadora do PIPE

À memória da minha avó Abgail Graça Fatori, pois hoje sigo seus passos como professora e foi por este motivo que decidi fazer o mestrado.

À memória do meu avô Ryochi Deguchi, grande leitor, que sempre acreditou na educação e se esforçou muito para que seus filhos estudassem.

Agradecimentos

Agradeço aos meus pais por sempre me incentivarem a aprender e terem me proporcionado a chance de estudar em instituições de qualidade durante todos esses anos, ao meu irmão Bernardo e a minha cunhada Camila pelas dicas, a minha irmã Midori, minha tia Marlene e todos da família que me incentivaram, ao Antônio Pedro que não me deixava fazer o trabalho porque queria atenção da tia, ao Elton e sua família.

As minhas amigas queridas de infância Fabiane e Marília.

A minha orientadora Prof.^a Dr.^a Ana Lucia Ramalho Mercê.

Aos professores e funcionários da UFPR que me estimularam a finalizar o trabalho.

Ao Centro de Microscopia da UFPR e seus profissionais pelas análises de MEV com EDS.

Ao LACAUT e seus profissionais sempre dispostos a nos auxiliarem, principalmente ao Professor Carlos Itsuo Yamamoto.

Aos meus colegas do PIPE, especialmente aos colegas do laboratório Jéssica e Edgar pelo apoio, principalmente na fase final do trabalho.

A Tannac pelo fornecimento de material.

A Capes pela bolsa de estudos.

Agradeço a todos que me auxiliaram para conclusão desse trabalho.

Resumo

O presente estudo comprovou que existe complexação entre taninos e os íons metálicos Zn(II) e Cd(II), possibilitando o cálculo das constantes de estabilidade formadas em sistema aquoso entre compostos modelo de tanino, ácido gálico e catequina, com Zn(II) e Cd(II). Os diagramas de especiação foram gerados mostrando a influência do pH e que existe complexação em toda faixa de pH estudado. A técnica de espectroscopia no UV-Vis comprovou a formação dos complexos em solução aquosa. Os sólidos extraídos dessas soluções aquosas foram estudados por espectroscopia no infravermelho e microscopia eletrônica de varredura com espectroscopia de energia dispersiva. Algumas estruturas possíveis para os complexos formados foram sugeridas e mostram os oxigênios das hidroxilas como os sítios quelantes preferencias.

Devido às características físico-químicas observadas nos complexos com tanino, alguns cuidados devem ser levados em conta para o isolamento e estabilização dos complexos no estado sólido, sendo sugerida uma nova etapa no tratamento de efluentes para a precipitação através do controle do pH.

Palavras-chave: taninos, biopolímeros, constante de estabilidade, zinco, cádmio.

Abstract

This study demonstrated the complexation of tannins and metallic ions Zn(II) and Cd(II), providing calculation of the stability constants in aqueous system formed between tannin model compounds, catechin and gallic acid, with Zn(II) and Cd(II). Speciation diagrams were generated showing the influence of pH, showing complexation throughout the pH range studied. The technique of UV-Vis spectroscopy confirmed the formation of the complexes in aqueous solution. The solids from these aqueous solutions were studied by infrared spectroscopy and scanning electron microscopy with energy dispersive spectroscopy. Some possible complexed structures were suggested having oxygens as preference binding sites.

Due its physical-chemical characteristics observed in complexes with tannin, some care must be taken into account for the isolation and stabilization of the complexes in solid state, suggested a new stage in wastewater treatment for precipitation through pH control.

Keywords: tannins, biopolymers, stability constants, zinc, cadmiun.

Lista de Figuras

Figura 1 – Processos e técnicas de tratamento de efluentes industriais. Fonte: Adaptado de Badot e Crini (2010).	21
Figura 2- Exemplo de estrutura de tanino hidrolisável. Fonte: Salminen <i>et al.</i> (2011).	25
Figura 3- Estruturas do flavan-3-ol e flavan-3,4-diol. Fonte: Tannac (2014).	25
Figura 4 - Produtos da oxidação do catecol. Fonte: Adaptado de Hider <i>et al.</i> (2001).	27
Figura 5- Composto modelo de tanino hidrolisável, ácido gálico. Fonte: Adaptado de Salminen <i>et al.</i> (2011).	28
Figura 6- Composto modelo de tanino condensável, catequina. Fonte: Adaptado de Mangrich <i>et al.</i> (2041).	28
Figura 7 - Esquema experimental adotado. Fonte: autora.	32
Figura 8 - Esquema da titulação. Fonte: autora.	33
Figura 9 - Esquema da remediação por complexação. Fonte: autora.	35
Figura 10 – (a)Curva de titulação experimental do ácido gálico, (b) Distribuição das espécies do ácido gálico em função do pH.	40
Figura 11- Molécula de +(-) catequina (YASARAWAN, <i>et al.</i> , 2013).	41
Figura 12- (a)Curva de titulação experimental da catequina, (b) Distribuição das espécies da catequina em função do pH.	41
Figura 13- Curvas de titulação potenciométrica do ácido gálico puro e na presença de Zn(II), nas proporções de L:M 1:1, 2:1 e 3:1. (T = 25 °C e força iônica = 0,100 mol/KCl).	42
Figura 14- Curvas de titulação potenciométrica do ácido gálico puro e na presença de Cd(II), nas proporções de L:M 1:1, 2:1 e 3:1. (T = 25 °C e força iônica = 0,100 mol/KCl).	43
Figura 15 - Curvas de titulação potenciométrica da catequina pura e na presença de Zn(II), nas proporções de L:M 1:1, 2:1 e 3:1. (T = 25 °C e força iônica = 0,100 mol/KCl).	43
Figura 16- Curvas de titulação potenciométrica da catequina pura e na presença de Cd(II), nas proporções de L:M 1:1, 2:1 e 3:1. (T = 25 °C e força iônica = 0,100 mol/KCl).	44

Figura 17 – Curva experimental (losangos em azul) e curva do modelo teórico (linha contínua vermelha) para o ácido gálico e Zn(II). (a) Proporção 1:1. (b) Proporção 2:1.(c)Proporção 3:1.	45
Figura 18 - Diagrama de distribuição das espécies em equilíbrio de ácido gálico e Zn(II), proporção 1:1, pH 2 – 11.	50
Figura 19 - Diagrama de distribuição das espécies em equilíbrio de ácido gálico e Zn(II), proporção 2:1, pH 2 – 11.	50
Figura 20- Diagrama de distribuição das espécies em equilíbrio de ácido gálico e Zn(II), proporção 3:1, pH 2 – 11.	51
Figura 21- Diagrama de distribuição das espécies em equilíbrio de ácido gálico e Cd(II), proporção 1:1, pH 2 – 11.....	51
Figura 22 - Diagrama de distribuição das espécies em equilíbrio de ácido gálico e Cd(II), proporção 2:1, pH 2 – 11.....	52
Figura 23- Diagrama de distribuição das espécies em equilíbrio de ácido gálico e Cd(II), proporção 3:1, pH 2 – 11.....	53
Figura 24- Diagrama de distribuição das espécies em equilíbrio da catequina e Zn(II), proporção 1:1, pH 2 – 11.	53
Figura 25- Diagrama de distribuição das espécies em equilíbrio da catequina e Zn(II), proporção 2:1, pH 2 – 11.	54
Figura 26- Diagrama de distribuição das espécies em equilíbrio da catequina e Zn(II), proporção 3:1, pH 2 – 11.	55
Figura 27- Diagrama de distribuição das espécies em equilíbrio da catequina e Cd(II), proporção 1:1, pH 2 – 11.....	55
Figura 28- Diagrama de distribuição das espécies em equilíbrio da catequina e Cd(II), proporção 2:1, pH 2 – 11.....	56
Figura 29- Diagrama de distribuição das espécies em equilíbrio da catequina e Cd(II), proporção 3:1, pH 2 – 11.....	56
Figura 30- - Espectros UV-Vis do ácido gálico em diferentes pHs.	57
Figura 31 - Espectros UV do ácido gálico em diferentes pHs, banda de absorção entre 240- 310 nm.	58
Figura 32 – (a) Comparação dos espectros na região do UV do ácido gálico puro e na presença de Zn(II) no pH 3. (b) Comparação dos espectros na região do UV do ácido gálico puro e na presença de Zn(II) no pH 5.....	58

Figura 33- (a) Comparação dos espectros na região do UV do ácido gálico puro e na presença de Zn(II) no pH 7. (b) Comparação dos espectros na região do UV do ácido gálico puro e na presença de Zn(II) no pH 9. (c) Comparação dos espectros na região do UV do ácido gálico puro e na presença de Zn(II) no pH 11.	59
Figura 34 -(a) Espectros na região do UV-Vis para os complexos de ácido gálico com zinco em diferentes pHs.(b) Detalhe dos espectros na região do UV-Vis da região entre 225 nm e 400 nm.	59
Figura 35- Espectros na região do UV-Vis para os complexos de ácido gálico com cádmio em diferentes pHs.	60
Figura 36 - Diagrama de distribuição das espécies em equilíbrio de ácido gálico e Zn(II), proporção 1:1, pH 2 – 11.	60
Figura 37 - Diagrama de distribuição das espécies em equilíbrio de ácido gálico e Cd(II), proporção 1:1, pH 2 – 11.	61
Figura 38 – (a)Comparação dos espectros UV do ácido gálico com Zn(II) no pH 3, pH 5 e pH 7. (b)Comparação dos espectros UV do ácido gálico com Zn(II) no pH 7, pH 9 e pH 11.	61
Figura 39 - (a) Comparação dos espectros UV do ácido gálico com Cd(II) nos pH 3, pH 5 e pH 7. (b) Comparação dos espectros UV do ácido gálico com Cd(II) nos pH 7, pH 9 e pH 11.	62
Figura 40 - Espectros UV da catequina em diferentes pHs.	62
Figura 41 - (a) Comparação dos espectros na região do UV da catequina pura e na presença de Zn(II) no pH 3. (b) Comparação dos espectros na região do UV da catequina pura e na presença de Zn(II) no pH 5.	63
Figura 42 - a) Comparação dos espectros na região do UV da catequina pura e na presença de Zn(II) no pH 7. (b) Comparação dos espectros na região do UV da catequina pura e na presença de Zn(II) no pH 9. (c) Comparação dos espectros na região do UV da catequina pura e na presença de Zn(II) no pH 11.	64
Figura 43 - Espectros na região do UV-Vis para os complexos de catequina com zinco em diferentes pHs.	64
Figura 44 - Espectros na região do UV-Vis para os complexos de catequina com cádmio em diferentes pHs.	65

Figura 45 - Diagrama de distribuição das espécies em equilíbrio da catequina e Zn(II), proporção 1:1, pH 2 – 11.	65
Figura 46- Diagrama de distribuição das espécies em equilíbrio da catequina e Cd(II), proporção 1:1, pH 2 – 11.....	65
Figura 47 - a) Comparação dos espectros UV da catequina com Zn(II) nos pH 3, pH 5 e pH 7. (b) Comparação dos espectros UV da catequina com Zn(II) nos pH 9 e pH 11.	66
Figura 48 - - a) Comparação dos espectros UV da catequina com Cd(II) nos pH 3, pH 5 e pH 8. (b) Comparação dos espectros UV da catequina com Cd(II) nos pH 9 e pH 11.	66
Figura 49 - Proposta de estrutura para a espécie GAMH ₂	68
Figura 50 - Proposta de estrutura para a espécie GAM.	68
Figura 51- Proposta de estrutura da espécie GA ₂ MH ₂	68
Figura 52- Proposta de estrutura da espécie GA ₂ M.	69
Figura 53- Proposta de estrutura da espécie CATMH ₂	69
Figura 54- Proposta de estrutura da espécie CATMH ₂	70
Figura 55- Proposta de estrutura da espécie CATMH.....	70
Figura 56- Proposta de estrutura da espécie CATM.	70
Figura 57- Proposta de estrutura da espécie CAT ₂ MH.	71
Figura 58-(a) Formação de produto viscoso de tanino. (b) Formação de fungos em solução de tanino.	72
Figura 59 – Micrografia do sólido obtido da remediação de tanino com Cd(II) na concentração de 20 ppm, magnificação 30 vezes.....	75
Figura 60 – (a) Micrografia do tanino puro com magnificação de 200 vezes. (b) Micrografia do sólido obtido da remediação 4 com Cd(II) na concentração de 23.805 ppm, pH 8.....	76
Figura 61- – (a) Micrografia do tanino puro com magnificação de 3000 vezes. (b) Micrografia do sólido obtido da remediação 5 com Zn(II) na concentração de 200 ppm, pH 7.....	76
Figura 62 - (a) Micrografia do sólido obtido da remediação 4 com Cd(II), pH 7. (b) Micrografia do sólido obtido da remediação 4 com Cd(II), pH 10.	76
Figura 63- Espectro na região do infravermelho.	78
Figura 64 - Conjunto de espectros na região do infravermelho.....	79

Figura 65-Espectroscopia na região do infravermelho de 2000 cm^{-1} a 700 cm^{-1}	79
Figura 66 – Sobrenadante com coloração marrom/amarelada. Fonte: autora.	80
Figura 67 - Redução da concentração de Zn(II) com o pH.	81
Figura 68- Redução da concentração de Cd(II) com o pH.	82
Figura 69 - Redução da concentração de Zn(II) (13040 ppm) com o pH com 5 g/L tanino.....	82
Figura 70 - Redução da concentração de Cd(II) (23805 ppm) com o pH com 5 g/L tanino.....	83
Figura 71 - Redução da concentração de Zn(II) (100 ppm) com o pH com 5 g/L de tanino	83
Figura 72- Redução da concentração de Zn(II) (200 ppm) com o pH com 5 g/L de tanino.....	84

Lista de Tabelas

Tabela 1 - Constantes de hidrólise do Cd(II) e Zn(II). Fonte: BAES <i>et al.</i> (1976).	34
Tabela 2 – Relação de metal e tanino utilizado nas remediações.....	36
Tabela 3- - Logaritmos das constantes de protonação do ácido gálico.....	39
Tabela 4- Logaritmos das constantes de protonação da catequina.	39
Tabela 5 – Equilíbrios das espécies propostas com ácido gálico.....	46
Tabela 6 -Equilíbrios das espécies propostas com a catequina.....	47
Tabela 7- Constantes de estabilidade dos complexos com ácido gálico (25 °C, I=0,100mol/L, KCl).....	48
Tabela 8- Constantes de estabilidade dos complexos com catequina(25°C, I=0,100mol/L, KCl).....	48
Tabela 9 - Porcentagem atômica EDS.	73
Tabela 10 – Porcentagem atômica do sólido da remediação 4 nos pHs 4,7 e 10, nos ensaios de EDS.....	74
Tabela 11 - Porcentagem atômica do sólido da remediação 5 nos pHs 4,7 e 10, nos ensaios de EDS.....	74
Tabela 12 - Porcentagem atômica do sólido da remediação 6 nos pHs 4,7 e 10, nos ensaios de EDS.....	74
Tabela 13 - Porcentagem atômica de dois pontos aleatórios do sólido da remediação 6 no pH 10.	75
Tabela 14 - Bandas do tanino comercial.	77

Lista de abreviaturas e símbolos

EAA – Espectroscopia de absorção atômica.

CAT - catequina sem os quatro prótons- totalmente desprotonado

CATH₄ - catequina com quatro prótons- totalmente protonado

CETESB - Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental

CME – Centro de Microscopia Eletrônica

CONAMA – Conselho Nacional de Meio Ambiente

EDS – Espectroscopia de energia dispersiva

GA - ácido gálico sem quatro prótons- totalmente desprotonado

GAH₄ - ácido gálico com quatro prótons- totalmente protonado

H – representação para o próton H⁺

I – Força iônica em mol/L

IARC - International Agency for Research on Cancer

IUPAC – International Union Applied Chemistry

IR - Espectroscopia na região do infravermelho

L – ligante

LACAUT – Laboratório de análises de combustíveis automotivos

LEQ – Laboratório de Equilíbrio Químico

LM- Espécie formada por 1 mol de íon metálico e 1 mol de ligante

L₂M- Espécie formada por 1 mol de íon metálico e 2 mols de ligante

Log β – logaritmo da constante de estabilidade global dos complexos ou constante de protonação dos ligantes

Log K – logaritmo da constante de estabilidade passo a passo

M – íon metálico

MEV – Microscopia eletrônica de varredura

pH – Potencial hidrogeniônico

ppm – partículas por milhão

T – temperatura em °C

UFPR – Universidade Federal do Paraná

UV-Vis – Espectroscopia na região do ultravioleta-visível

TG-DSC - Termogravimetria – calorimetria diferencial de varredura

v - vibração por estiramento

Sumário

1	Introdução	16
2	Revisão Bibliográfica.....	18
2.1	Complexos	18
2.2	Constante de estabilidade.....	18
2.3	Efluentes	20
2.4	Fundamentação legal.....	22
2.5	Os metais zinco e cádmio	22
2.6	Biopolímeros	23
2.7	Taninos	25
2.8	Complexos com polifenóis e metais.....	26
2.9	Compostos modelo de tanino.....	27
2.10	Tratamento de efluentes com taninos.....	29
3	Objetivos	31
3.1	Objetivo geral	31
3.2	Objetivos específicos	31
4	Metodologia.....	32
4.1	ETAPA I	32
4.1.1	Titulação potenciométrica.....	33
4.1.2	Tratamento dos dados potenciométricos.....	33
4.1.3	Espectroscopia UV-Vis	34
4.1.4	Estruturas dos complexos	35
4.2	ETAPA II	35
4.2.1	Espectroscopia IR.....	36
4.2.2	MEV com EDS.....	37
4.2.3	Espectroscopia de absorção atômica	37
5	Resultados e discussão – ETAPA I.....	38
5.1	Titulação potenciométrica	38
5.1.1	Constantes de protonação.....	39
5.1.2	Curvas de titulação	41
5.1.3	Curvas de titulação do ácido gálico com Zn(II) e Cd(II)	42
5.1.4	Curvas de titulação da catequina com Zn(II) e Cd(II)	43
5.1.5	Curva experimental e curva da simulação do modelo teórico	44
5.1.6	Constantes de estabilidade	45
5.1.7	Especiação	50
5.1.8	Ácido gálico e Zn(II).....	50
5.1.9	Ácido gálico e Cd(II)	51

5.1.10	Catequina e Zn(II)	53
5.1.11	Catequina e Cd(II)	55
5.2	Espectroscopia UV- Vis.....	57
5.2.1	Ácido gálico puro	57
5.2.2	Ácido gálico na presença de Zn(II) e Cd(II)	58
5.2.3	Catequina pura	62
5.2.4	Catequina na presença de Zn(II) e Cd(II)	63
5.3	Propostas de estruturas	67
5.3.1	Ácido gálico com Zn(II) e Cd(II)	67
5.3.2	Catequina com Zn(II) e Cd(II)	69
6	Resultados e discussão – ETAPA II.....	72
6.1	Parte sólida	72
6.1.1	MEV com EDS - tanino.....	73
6.1.2	MEV com EDS – tanino e metais.....	73
6.1.3	Espectroscopia na região do infravermelho - tanino.....	77
6.1.4	Espectroscopia na região do infravermelho – tanino e metais	78
6.2	Fração líquida	80
6.2.1	Espectroscopia de absorção atômica de soluções metálicas sem tanino	81
6.2.2	Tanino com Zn(II) e Cd(II)	82
7	Trabalhos futuros	85
8	Conclusões	86
9	Referências	88
	APENDICE A.....	96
	APENDICE B.....	98
	APENDICE C	99
	APENDICE D	100
	APENDICE E.....	101
	APENDICE F.....	102
	APENDICE G	103
	APENDICE H	104
	APENDICE I	105
	APENDICE J	109
	APENDICE K.....	111

1 Introdução

A poluição das águas é um importante problema mundial. A falta de tratamento de esgoto, a poluição proveniente da indústria e da agricultura são as principais ameaças à qualidade da água.

Os efluentes industriais variam em função do tipo de indústria e do processo de produção empregado, sendo que o descarte incorreto nos corpos aquáticos pode causar problemas ambientais e de saúde pública.

A indústria geradora de resíduos tem o dever legal de tratar seus efluentes dentro dos padrões e condições estabelecidos no país.

Existem diversas opções para o tratamento de efluentes e a remediação é uma alternativa por utilizar materiais renováveis, biocompatíveis e biodegradáveis. A utilização dos biopolímeros vem sendo descrita na literatura como uma opção no tratamento de efluentes e dentro desse conceito surgem os taninos, que são materiais amplamente presentes no reino vegetal.

O interesse dos taninos para recuperação de íons metálicos vem sendo descrito na literatura há muitos anos. Esses estudos ilustram que é possível remover metais pesados de águas com taninos, a partir da formação de complexos químicos.

O material apresenta grandes perspectivas de aplicação e já existem no mercado produtos comerciais a base de taninos para tratamento de efluentes.

O presente trabalho investigou a interação dos taninos sem alteração química com os íons metálicos Zn(II) e Cd(II) e foi dividido em 8 capítulos, sendo este o primeiro capítulo com breve introdução ao assunto.

O capítulo 2 trata da revisão bibliográfica, iniciando com a definição de complexos e a constante de estabilidade, para em seguida tratar sobre o tratamento de efluentes contendo íons metálicos, sobre os taninos e sua classificação e o que vem sendo apresentado na literatura sobre os taninos para o tratamento de efluentes metálicos.

O terceiro capítulo apresenta os objetivos gerais e específicos do trabalho e o capítulo 4 a metodologia aplicada para o desenvolvimento da pesquisa em solução aquosa e no estado sólido, detalhando as técnicas utilizadas.

O capítulo 5 apresenta os resultados e discussão da parte do estudo em solução aquosa e no capítulo 6 os resultados e discussão do material sólido.

O penúltimo capítulo trata dos estudos futuros que devem ser realizados para dar continuidade ao presente estudo.

O último capítulo apresenta as conclusões a partir dos resultados obtidos até o momento no estudo dos taninos para remediação de efluentes com Zn(II) e Cd(II).

2 Revisão Bibliográfica

2.1 Complexos

Os compostos de coordenação ou complexos são formados pela reação de um átomo central, geralmente um metal, com um ou vários íons ou moléculas doadoras de elétrons, chamados ligantes (SALZER, 1999).

Os quelatos são os complexos formados quando uma molécula do ligante se liga por vários pontos de coordenação ao íon metálico, formando anéis de 5 ou 6 membros, pois o ligante possui mais de um sítio doador de par de elétrons. O número de grupos doadores de pares de elétrons classifica os ligantes em monodentados para apenas um grupo doador de par de elétrons, bidentados para dois grupos, tridentados para três e etc.(SALZER, 1999).

A teoria dos ácidos e bases duros e moles (HSAB) de Ralph Pearson (1963) explica qualitativamente a estabilidade dos complexos metálicos. Pearson classificou os ácidos e bases de Lewis em duros, moles e intermediários.

Um ácido de Lewis é toda espécie capaz de receber um par de elétrons e uma base Lewis é uma espécie capaz de doar um par de elétrons.

O princípio do HSAB indica que os ácidos duros preferem se ligar com bases duras, formando ligações com certo caráter iônico, enquanto os ácidos moles preferem se ligar com bases moles formando ligações com caráter covalente. A grande diferença de eletronegatividade entre ácidos duros e bases duras é a responsável pelas interações iônicas fortes. A eletronegatividade dos ácidos e bases moles é praticamente igual e, portanto com interações iônicas menores, gerando as interações de caráter covalente (AYERS,2005).

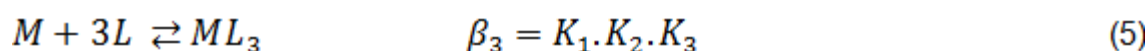
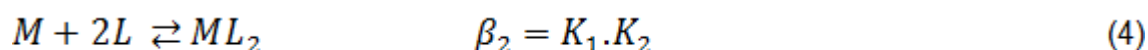
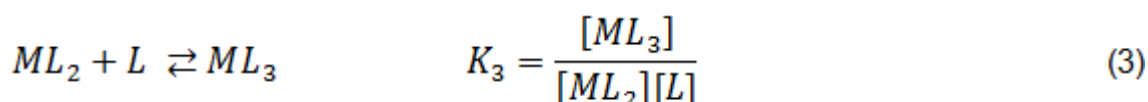
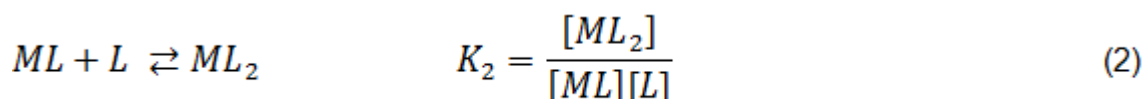
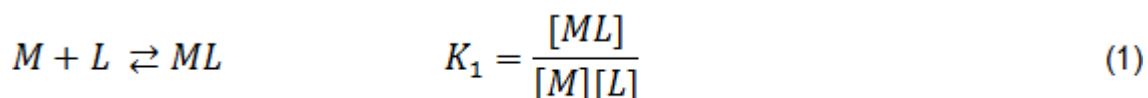
2.2 Constante de estabilidade

O parâmetro para caracterizar os complexos metálicos é a constante de estabilidade. A coleta de dados para o cálculo das constantes de estabilidade pode ser realizada por titulação potenciométrica (MERCÊ, *et al.*,

2001) e conforme descreve HIROSE (2001) é possível também a obtenção dos dados por espectroscopia UV- Vis e RMN.

A constante de estabilidade global é representada pelo símbolo β , é a constante de equilíbrio para a formação de complexos a partir dos reagentes, podendo ser expressa como um produto das constantes passo a passo, K (SKOOG, 2006).

Cada constante de estabilidade pode ser definida por uma equação de equilíbrio, conforme equações a seguir (SKOOG, 2006):



Aplicando log nas equações (4) (5) teremos:

$$\log \beta_2 = \log K_1 + \log K_2 \quad (6)$$

$$\log \beta_3 = \log K_1 + \log K_2 + \log K_3 \quad (7)$$

A constante de estabilidade K é a medida da estabilidade termodinâmica dos complexos e a relação dos parâmetros termodinâmicos e K pode ser expressa pelas equações (8) e (9) que se relacionam pela equação (10) de Van't Hoff (HIROSE, 2001).

$$\Delta G = -RT \ln K \quad (8)$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (9)$$

$$\ln K = -\frac{\Delta H}{R} \cdot \frac{1}{T} + \frac{\Delta S}{R} \quad (10)$$

As constantes de estabilidade são importantes para compreender o equilíbrio em solução e fundamentais para o trabalho em química industrial, estudos ambientais, química medicinal, analítica e oceanografia (IUPAC, 2013).

Os complexos formados entre o ácido hialurônico e o Fe (III) foram estudados para eliminar o excesso do metal de organismos vivos. Os complexos se formaram na razão ligante: metal, 1:1 e 2:1, sendo os logaritmos das constante de estabilidade para a espécie LM, log K= 8,2 e para a espécie LM₂, log K= 7,9 (MERCÊ *et al.*, 2002).

As constantes de estabilidade dos compostos formados entre a vitamina D3 e Al (III), Cd(II), Gd (III) e Pb (II) foram calculadas e apresentaram a seguinte ordem de estabilidade para a espécie LM: Al(III)>Gd(III)>Pb(II)>Cd(II) (MERCÊ *et al.*, 2003).

Os equilíbrios de complexação entre derivados de ácido hidroxipiridina carboxílico com Zn(II) e Cu(II) foram estudados por Sija *et al.* (2014) com o objetivo de restaurar a homeostase do cérebro em doenças neurodegenerativas.

2.3 Efluentes

Os efluentes gerados pelas indústrias em várias etapas do processo produtivo podem ser provenientes de água de resfriamento, água de lavagem e água de processo e conter diferentes contaminantes.

Para a escolha do processo adequado de tratamento da água é necessário conhecer algumas características do efluente, tais como: origem, natureza química, estado físico, concentração dos poluentes, toxicidade, variabilidade e volume gerado (BADOT e CRINI, 2010).

Os processos de tratamento de efluentes industriais podem ser classificados em físicos, químicos e biológicos e geralmente consistem de cinco etapas sucessivas, a seguir (BADOT e CRINI, 2010):

- 1) Tratamentos preliminares ou pré-tratamento (físicos e mecânicos);

- 2) Tratamento primário (físicos e físico-químicos);
- 3) Tratamento secundário ou purificação (químico e biológico);
- 4) Terciário ou tratamento final (físico e biológico);
- 5) Tratamento da lama formada.

A Figura 1 mostra o esquema geral dos principais processos e técnicas para o tratamento de efluentes industriais.

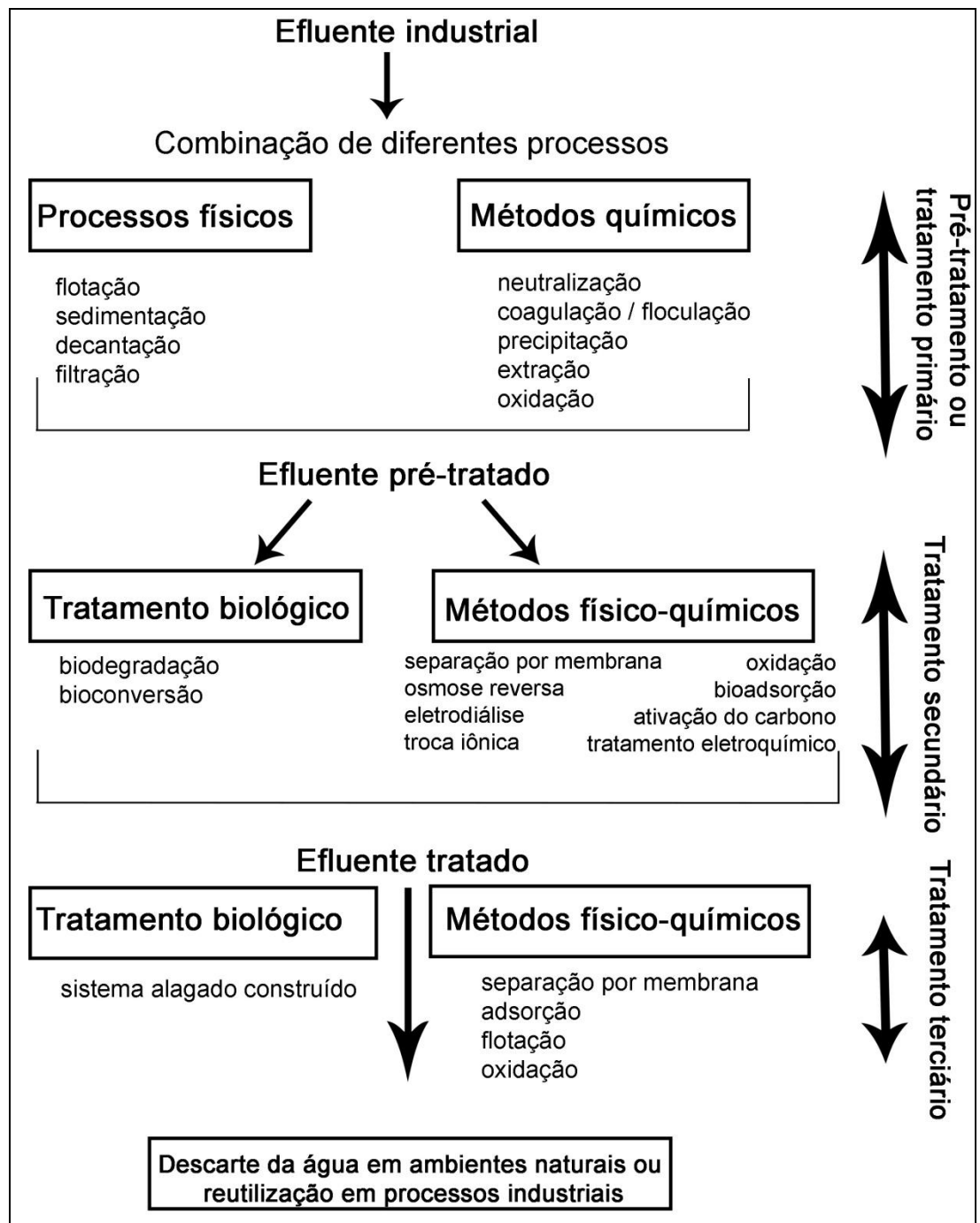


Figura 1 – Processos e técnicas de tratamento de efluentes industriais. Fonte: Adaptado de Badot e Crini (2010).

Para o tratamento de efluentes contendo metais, as indústrias podem utilizar técnicas de precipitação química, adsorção, métodos eletroquímicos, troca iônica, extração por solvente, oxidação ou redução química, filtração, sistemas de membranas e osmose inversa (YURTSEVER *et al.*, 2009).

2.4 Fundamentação legal

As indústrias são responsáveis pelo tratamento dos seus efluentes e as condições e padrões de lançamento de efluentes no Brasil são regulamentados pela Resolução Conama nº 430/2011, que complementou e alterou a Resolução Conama nº 357/2005 (CONAMA, 2011).

A Resolução Conama nº 357 foi editada em 17 de março de 2005, resultado de cerca de dois anos de discussão em relação à Resolução Conama nº 20, de 18 de junho de 1986. Apesar do extenso processo de discussão sobre o conteúdo disposto na norma em referência, algumas questões não foram esgotadas, tendo sido, inclusive, prevista, no art. 44 da Resolução nº 357/2005, a necessidade de complementação das condições e padrões de lançamentos de efluentes definidos na mesma. O processo de discussão da revisão da Resolução Conama nº 357 se iniciou a partir de 2008 e a proposta resultante foi aprovada na 101ª Reunião Ordinária do Conama, realizada nos dias 30 e 31 de março de 2011 e no dia 13 de maio de 2011 foi editada a Resolução Conama nº 430/2011 (ZANARDI JR., TAVARES, 2011).

2.5 Os metais zinco e cádmio

Os metais zinco e cádmio pertencem à família 12 da tabela periódica e possuem na camada de valência dez elétrons. Segundo a classificação de Pearson (1963) o Zn(II) é considerado um ácido intermediário e o Cd(II) um ácido mole.

Esses metais podem ser lançados no meio ambiente através de fonte geológica e antropogênica. Pode-se citar como exemplo de fonte antropogênica as atividades de mineração, produção, consumo e disposição de produtos que utilizam esses metais (CETESB, 2012).

O zinco é um elemento essencial para o organismo humano em pequenas quantidades. Entretanto o consumo de grandes quantidades do metal, seja por água, alimentos ou suplementos nutricionais, pode afetar a saúde (CETESB, 2012), dando origem a alterações metabólicas graves (NORDBERG *et al.*, 2002).

O cádmio é encontrado na natureza quase sempre associado ao zinco, em proporções que variam de 1:100 a 1:1000, na maioria dos minérios e solos. Pode ser obtido como subproduto do refinamento do zinco e de outros minérios, como chumbo-zinco e cobre-chumbo-zinco (ALBERTINI, 2007).

O cádmio e seus compostos são considerados cancerígenos para o ser humano segundo a Agência Internacional de Pesquisa em Câncer - IARC (CETESB, 2012). Os efeitos nocivos do cádmio para a saúde humana são descritos em numerosos estudos, pois o cádmio apresenta afinidade por estruturas biológicas contendo grupos tióis, como por exemplo, proteínas, enzimas e ácidos nucleicos e pode substituir o zinco presente no sistema enzimático das células (MERCÊ *et al.*, 2003).

Os limites máximos para o lançamento de efluentes contendo esses metais são 0,2 mg/L de cádmio total e 5,0 mg/L de zinco total, segundo a Resolução Conama nº 430/2011 (CONAMA, 2011).

2.6 Biopolímeros

O termo biopolímeros pode ser aplicado para os polímeros produzidos de forma natural por espécies vivas. Sua estrutura molecular tem como base unidades repetidas de sacarídeos, ácidos nucleicos, aminoácidos e outras cadeias vizinhas que contribuem para sua funcionalidade (THOMAS, S. *et al.*, 2013).

A pesquisa dos biopolímeros se divide principalmente nos ramos da nanotecnologia e das ciências ambientais. Esses materiais possuem inúmeras aplicações industriais, como na área de revestimentos e adesivos, e vem sendo usado de forma crescente em misturas na área dos bioplásticos, para cosméticos, cuidados pessoais, farmacêuticos, e produtos alimentícios (THOMAS, S. *et al.*, 2013).

A quitosana é um dos biopolímeros mais conhecidos para o desenvolvimento de sistemas para liberação de medicamentos no organismo para várias aplicações, por ser um material biocompatível, biodegradável, de grande disponibilidade e de baixo custo de produção (LUO e WANG, 2014).

O estudo dos biopolímeros e sua interação com íons metálicos é objeto de estudo para aplicações na remediação de efluentes, conforme mostram alguns trabalhos.

O estudo de Hernández *et al.*, (2007) mostrou que a quitosana complexa-se com os cátions Cu(II), Mn(II) e Zn(II) na razão ligante:metal,1:1. Os logaritmos das constantes de estabilidade calculadas para a espécie LM apresentaram a seguinte ordem de estabilidade: Cu (II) ($\log K = 11,35 \pm 0,06$) > Zn(II) ($\log K = 11,1 \pm 0,3$) > Mn (II) ($\log K = 9,3 \pm 0,3$). No ano seguinte Hernández *et al.* (2008) reportaram os logaritmos das constantes de estabilidade da quitosana com Fe(III) para as espécies LM ($\log K = 16,06$) e LM₃H ($\log K = 3,4$).

Laus *et al.* (2010) estudaram a adsorção e dessorção de Cu(II), Cd(II) e Pb(II) com quitosana modificada quimicamente em laboratório.

Os resultados das pesquisas da carboximetilcelulose com íons metálicos de aplicação industrial foram apresentados por Franco e Mercê (2006) e Franco *et al.* (2007). No ano de 2006 os logaritmos das constantes de estabilidade ($\log K$) calculadas dos compostos formados entre a carboximetilcelulose para a espécie LM foram $10,63 \pm 0,08$, $12,08 \pm 0,02$ e $15,89 \pm 0,03$ para Cu(II), VO(II) e Mo(VI), respectivamente, além de terem sido reportadas outras espécies. No ano de 2007 o estudo investigou a relação com Al(III) e Co(II).

Biopolímeros modificados de celulose e quitosana foram capazes de adsorver metais traço em água de rio e água tratada contendo os íons Cu, Pb, Cd, Cr e Ni (Musyoka *et al.*, 2013).

Os grupos carboxílicos, hidroxilas e nitrogenados presentes em biopolímeros podem funcionar como doadores de prótons e quando desprotonados podem estar envolvidos na coordenação com íons metálicos (IQBAL *et al.*, 2009). As interações entre os íons metálicos e os biopolímeros (ligantes) podem obedecer à teoria dos ácidos e bases moles e duros de Pearson (1963).

2.7 Taninos

Os polifenóis são compostos aromáticos e funcionam como metabólitos secundários das plantas. As plantas sintetizam diferentes substâncias polifenólicas, algumas das quais podem contribuir para a formação de taninos (LUTHAR, 1992).

Os taninos são polifenóis de alto peso molecular, solúveis em água, possuem afinidade por íons metálicos, precipitam proteínas e podem ser encontrados em diferentes partes de plantas e árvores. A composição dos taninos depende das espécies (SALMINEN *et al.*, 2011).

Quanto a estrutura química, os taninos classificam-se em: hidrolisáveis e condensados. O primeiro consiste de ésteres de ácidos gálicos e elágicos glicosilados, Figura 2, onde os grupos hidroxila do açúcar são esterificados com ácidos fenólicos. A estrutura dos taninos condensados tem relação com os flavonóides, Figura 3, e são polímeros de flavan-3-ol e/ou flavan-3,4-diol (MONTEIRO *et al.*, 2005).

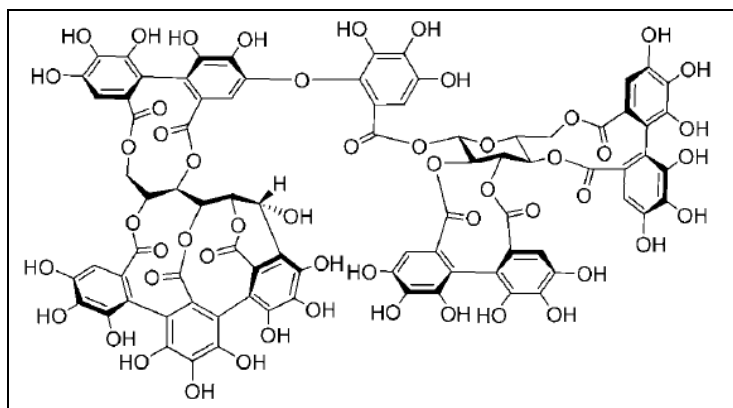


Figura 2- Exemplo de estrutura de tanino hidrolisável. Fonte: Salminen *et al.* (2011).

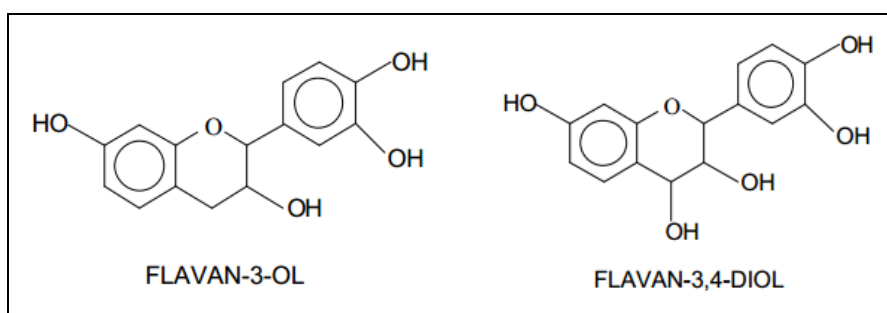


Figura 3- Estruturas do flavan-3-ol e flavan-3,4-diol. Fonte: Tannac (2014).

Entre as aplicações industriais dos taninos podem-se citar a utilização em curtumes, produção de resinas para painéis de madeira, indústria de bebidas (cerveja, vinhos) e área farmacêutica (BATTESTIN *et al.*, 2004).

Os compostos fenólicos obtidos de fontes naturais vêm sendo usados para a produção de resinas para madeira desde 1970 (TONDI e PIZZI, 2009). Ping *et al.* (2012) estudaram duas formulações de resinas com base de tanino condensado e formaldeído e ainda avaliaram o efeito de diferentes processos de extração do tanino no produto final.

2.8 Complexos com polifenóis e metais

Devido a sua coloração os complexos de Fe (III) com taninos deram origem aos processos de tingimento de couro (MEUNIER e VANEY, 1903) e também foram por vários séculos o componente principal das tintas para escrever (GRIMSHAW, 1976).

A precipitação dos complexos formados entre polifenóis e Cu(II) ou Zn(II) foi estudada experimentalmente utilizando polifenóis de baixo peso molecular e taninos comerciais no pH 5, sendo que a precipitação dos complexos de Cu(II) foi maior do que com Zn(II), e o objetivo da pesquisa era otimizar a fixação de zinco e cobre nos tratamentos de preservação da madeira (MCDONALD *et al.*, 1996).

Os quelatos formados entre os polifenóis e os íons metálicos foram estudados por Hider *et al.* (2001) que trataram aspectos gerais da interação e enfatizaram os complexos com ferro.

Os complexos de flavonóides com Al(III) e Zn(II) foram sintetizados e caracterizados por Souza e Giovani (2005).

A capacidade de complexação de um tanino hidrolisável foi estudada com onze íons metálicos e apresentou o seguinte rendimento de precipitação dos complexos: Na(I)<Ca(II)<Fe(II)<Zn(II)<Mg(II)<Mn(II)<K(I)<Pb(II)<Cu(II)<Fe(III)<Ge(IV) (LIANG *et al.* 2008).

Os polifenóis que possuem em sua estrutura o catecol estão sujeitos a oxidação, gerando semiquinonas e quinonas como produtos, Figura 4.

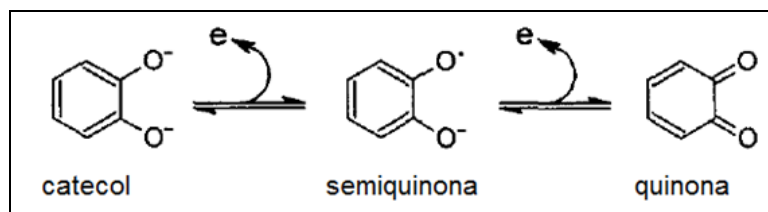


Figura 4 - Produtos da oxidação do catecol. Fonte: Adaptado de Hider *et al.*(2001).

Os produtos de oxidação também são capazes de se coordenarem com cátions, entretanto a afinidade se reduz (HIDER *et al.*, 2001).

A complexação de Cu(II) com taninos pode formar quinonas e semiquinonas insolúveis, conforme descreve Mcdonald *et al.*(1996).

Segundo Barreto *et al.* (2007) o catecol, as quinonas e semiquinonas são compostos reativos e importantes devido a sua participação em estruturas biológicas e com função essencial aos organismos vivos. Em sua pesquisa Barreto *et al.* (2007) estudaram os complexos de Ni, Co e Zn formados com semiquinonas provenientes da oxidação da dopamina.

A quecertina oxidada como semiquinona formou complexos com Cu(II) conforme descreve Bukhari *et al.* (2009) em seu estudo de síntese, caracterização e atividade antioxidante de complexos de quecertina e Cu(II).

A interação do mangânes com a semiquinona do ácido protocatecuico (ácido didroxibenzóico) mostrou que ocorre a formação de complexos através de estudos teóricos e experimentais (HATZIPANAYIOTI, PETROPOULEAS, 2010).

2.9 Compostos modelo de tanino

Devido à complexidade estrutural das moléculas de taninos, neste estudo foram utilizados compostos modelo para representar a estrutura do tanino.

O ácido gálico, Figura 5, e a catequina, Figura 6, foram selecionados como compostos modelo de taninos, por representarem partes da estrutura.

O ácido gálico representará o tanino hidrolisável. Esse composto de fórmula ($C_6H_2(OH)_3COOH$), possui um anel benzênico com um grupo carboxílico e três grupos OH nas posições 3,4 e 5. É encontrado em diversos

alimentos e plantas e possui ampla utilização na indústria farmacêutica (MASOUD *et al.*, 2012).

Artigos relatam a formação de complexos de ácido gálico com Pb (II) (YOOSAF *et al.*, 2007), Fe (KAZMI *et al.*, 1987; RAJENDRAN *et al.*, 2012), Zn e Cd (MASOUD *et al.*, 2012).

O estudo de Fazary *et al.*, (2011) mostrou que o ácido gálico complexa-se com Fe(III), Cu(II) e Cr(III) formando complexos do tipo LM e L₂M entre outras espécies. As constantes de estabilidade calculadas para a espécie LM apresentaram a seguinte ordem de estabilidade: Fe (III) (log K = 11) > Cu (II) (log K=10,82) > Cr (III) (log K= 8,3).

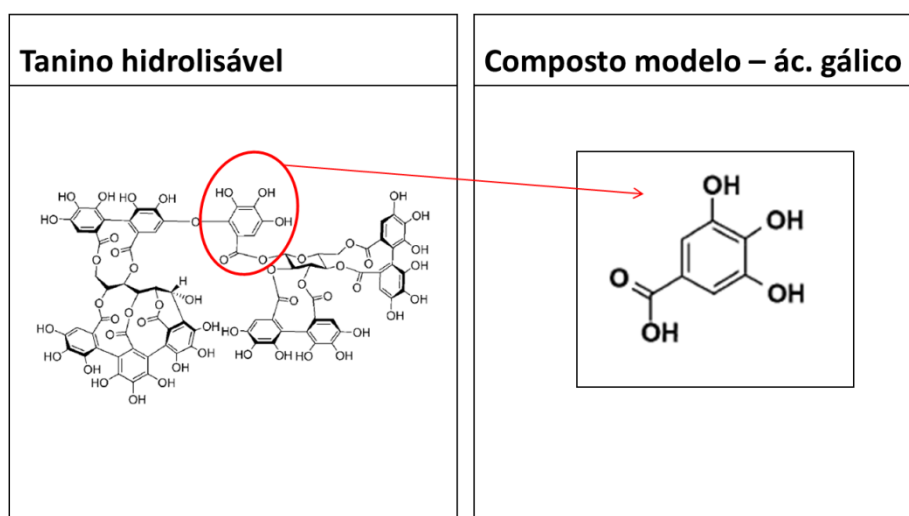


Figura 5- Composto modelo de tanino hidrolisável, ácido gálico. Fonte: Adaptado de Salminen *et al.* (2011).

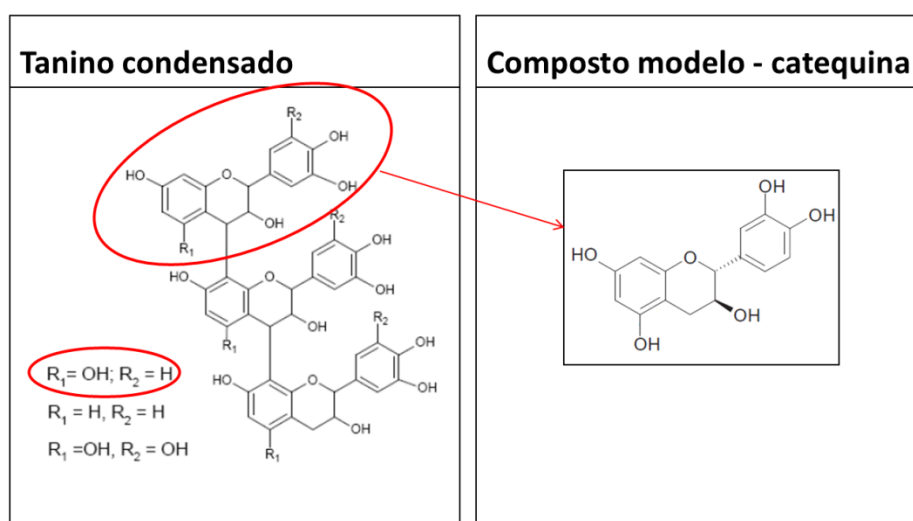


Figura 6- Composto modelo de tanino condensável, catequina. Fonte: Adaptado de Mangrich *et al.* (2041).

A catequina será o composto modelo para os taninos condensáveis, sendo um monômero isolado do tanino extraído da *Acacia mersii* (MANGRICH *et al.*, 2014). A catequina é um polifenol da família dos flavonóides, sendo encontrado em várias plantas e alimentos, sua atividade antioxidante proporciona a proteção contra doenças diretamente ou parcialmente relacionadas à acumulação de radicais livres no corpo humano (YASARAWAN *et al.*, 2013).

Estudos teóricos mostraram que a catequina forma complexos com Zn(II) e VO (IV) nas proporções ligante-metal 1:1 e 2:1 (YASARAWAN *et al.*, 2013).

Hynes e Coinceanainn (2001) estudaram a cinética e o mecanismo de formação dos complexos do tipo LM de ácido gálico e catequina com Fe nas condições experimentais de 25 °C, I= 0,5 M /NaClO.

2.10 Tratamento de efluentes com taninos

Diversos estudos abordam o tratamento de efluentes para remoção de íons metálicos sempre visando encontrar uma solução econômica e renovável. O mecanismo de complexação utilizando taninos é uma alternativa, por tratar-se de um material biodegradável, biocompatível e renovável.

A complexação se dá através dos grupos fenólicos desprotonados dos taninos, que geram um centro de elevada densidade de carga (oxigênio), e segundo Pearson (1963) tem-se uma base dura que tem preferência para interagir com cátions de densidade de carga alta, ácidos duros.

Na literatura estão disponíveis estudos de taninos puros, modificados e comerciais, sendo a maioria relatos em escala laboratorial.

Em 1974 Randall *et al.* utilizaram casca de árvore para remover íons de metais pesados de soluções. Nos anos seguintes estudos com taninos modificados foram realizados com os seguintes metais: urânio (SAKAGUCHI e NAKAJIMA, 1987), amerício (MATSUMURA e USUDA, 1998), cromo (VI) (NAKANO *et al.*, 2001), chumbo (ZHAN e ZHAO, 2003).

Liang *et al.* (2008) descrevem que a utilização de taninos para recuperação de germânio é prática comum na indústria chinesa e apresentam

a tentativa de otimizar este processo industrial, para reduzir a quantidade de tanino do tipo condensado nesse processo.

A remoção de Cu (II) com resina preparada a partir do tanino de mimosa foi investigada em função do tamanho das partículas, pH inicial, tempo de contato, concentração do íon metálico com a intenção principal de encontrar uma isoterma de equilíbrio adequada e um modelo cinético para a remoção de cobre em reator de batelada (SENGIL e OZACAR, 2008).

Yurtsever e Sengil (2009) estudaram a capacidade de biossorção do Pb(II) em solução aquosa com resina de tanino de quebracho modificada e otimizaram as condições experimentais, como temperatura, pH da solução, concentração inicial de íons e tempo de contato.

O efeito da variação do pH de um tanino comercial produzido no Brasil foi descrito por Heredia e Martín (2009) para remoção de Zn(II), Ni(II) e Cu(II). Mangrich *et al.* (2014) também indicam o mesmo tanino comercial como uma alternativa para o tratamento de águas e esgotos em substituição aos sais de alumínio ou de ferro nos sistemas de abastecimento de água das cidades.

O comportamento do Rh(III) foi estudado em solução ácida utilizando um gel de tanino modificado com amônia em comparação com um gel de tanino não alterado, os resultados mostraram que o pH tem grande influência na adsorção do Rh(III) (MORISADA, 2012).

No ano de 2011 Gurung *et al.* estudaram a recuperação de Au modificando a estrutura do tanino com ligações cruzadas em meio ácido e, dois anos depois (Gurung *et al.*, 2013), a recuperação dos íons metálicos preciosos, Au, Pd, Pt com taninos modificados com adição de tetraetilenopentamina na molécula em meio ácido.

3 Objetivos

3.1 Objetivo geral

O objetivo geral deste trabalho será estudar o comportamento de taninos para remoção de Zn(II) e Cd(II) de soluções sintéticas para posterior aplicação do material complexado na indústria madeireira.

3.2 Objetivos específicos

Para se alcançar o objetivo geral, este estudo tem como objetivos específicos:

- Verificar a ocorrência e a estabilidade de complexos de ácido gálico e catequina com íons metálicos através de cálculos das constantes de estabilidade ($\log \beta$) e especiação segundo a variação de pH, utilizando a técnica analítica de titulação potenciométrica;
- Analisar os complexos formados com os compostos modelo, através do estudo entre as diferenças de bandas e máximos de absorções por espectroscopia UV-Vis e comparar com as bandas dos compostos modelo na ausência de íons metálicos;
- Propor as estruturas dos complexos formados com os compostos modelo;
- Testar a eficiência do tanino comercial na remoção de Zn(II) e Cd(II) em solução sintética;
- Inspeccionar os complexos em estado sólido, formados com o tanino comercial, através de espectros de infravermelho, microscopia eletrônica de varredura com EDS, para se evidenciar a existência desses complexos bem como fornecer informações morfológicas.

4 Metodologia

Todos os reagentes foram obtidos de fontes comerciais e utilizados sem purificação prévia: ácido clorídrico 37% (Merck), hidróxido de potássio (Nuclear), cloreto de potássio (Synth), nitrogênio gasoso (White Martins), ácido gálico (Sigma Aldrich), catequina (Sigma Aldrich), cloreto de cádmio (Carlo Erba), nitrato de zinco (Synth), tanino (tanfood -Tanac).

As soluções de ácido gálico e catequina foram preparadas imediatamente antes de serem utilizadas, para evitar degradação.

A parte experimental está dividida em duas etapas, Figura 7, a primeira compreende o estudo dos compostos modelo e sua interação com Zn(II) e Cd(II) em solução aquosa e a segunda o estudo do tanino comercial com os íons metálicos.

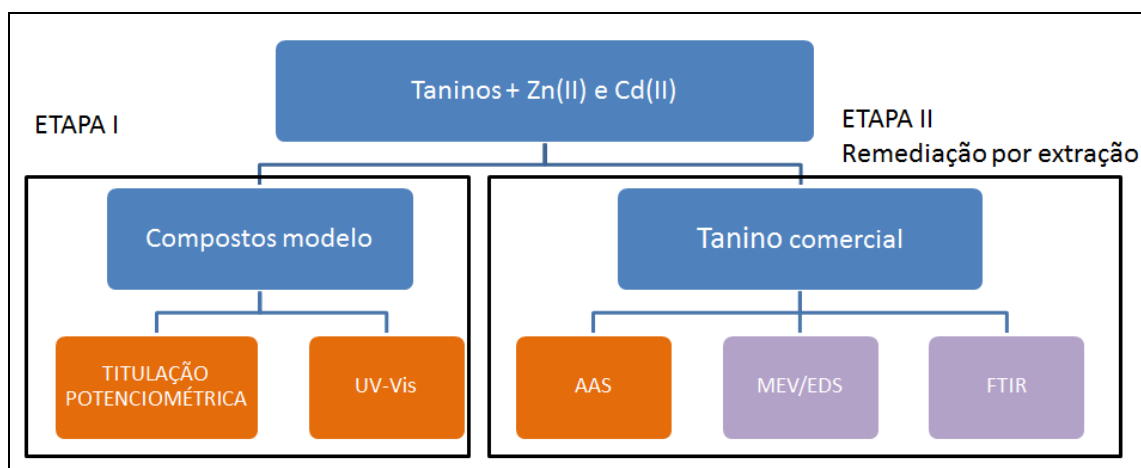


Figura 7 - Esquema experimental adotado. Fonte: autora.

4.1 ETAPA I

A primeira etapa da metodologia experimental, conforme Figura 7, investiga a interação entre os compostos modelos e os íons metálicos e será estudada através das técnicas de titulação potenciométrica e espectroscopia UV-Vis.

4.1.1 Titulação potenciométrica

Os dados potenciométricos foram coletados no Laboratório de Equilíbrio Químico (LEQ), coordenado pela Prof^a Dr^a Ana Lucia Ramalho Mercê, no Departamento de Química da UFPR.

Os estudos de titulação potenciométrica empregaram 0,1 mmol do ligante puro e ligante com os metais selecionados em diferentes proporções, $I = 0,100 \text{ mol/L}$, KCl, $T = 25,0 \pm 0,1 \text{ }^{\circ}\text{C}$. Foram utilizadas as seguintes proporções ligante-metal : 1:1 (L:M), 2:1 (L:M) e 3:1 (L:M), com adição de ácido inorgânico, sendo que a faixa de pH estudada está entre 2 e 11 (MARTELL,1992).

As soluções foram tituladas, em triplicata, com KOH aquoso (padronizado com biftalato de potássio) em bureta de pistão modelo Titronic universal do fabricante Schott, em ambiente inerte (nitrogênio). Utilizou-se eletrodo de H^+ e Ag/AgCl modelo 9157BNMD com pHmetro Orion Star, calibrado com três tampões da marca Orion, pH 4,01, pH 7 e pH 10.

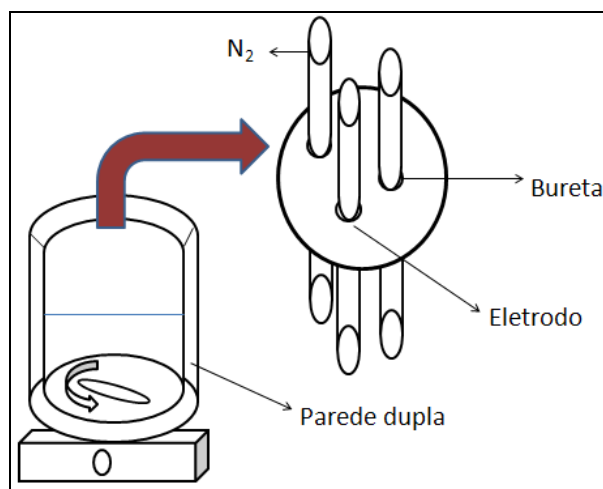


Figura 8 - Esquema da titulação. Fonte: autora.

4.1.2 Tratamento dos dados potenciométricos

As constantes de protonação dos ligantes e as constantes de estabilidade dos complexos formados foram calculadas com o programa Hyperquad 2008. O programa utiliza o método dos mínimos quadrados, que encontra os valores dos parâmetros que minimizam a soma dos quadrados dos resíduos nos valores de pH observados. Já os cálculos das concentrações do ligante livre e dos prótons são solucionados a partir das equações de balanço

de massa pelo método de Newton modificado para equações não lineares (ALDERIGHI *et al.* 1999).

Durante o refinamento dos dados a constante de dissociação da água foi mantida fixa em $\log \beta = 13,78$ (BAES *et al.*, 1976). No refinamento da constante de estabilidade global dos complexos, as constantes de hidrólise do Zn(II) e do Cd(II) foram utilizadas como parâmetros fixos, assim como as constantes de protonação dos ligantes. As constantes de hidrólise dos metais segundo BAES *et al.* (1976) são apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1 - Constantes de hidrólise do Cd(II) e Zn(II). Fonte: BAES *et al.* (1976).

Espécie	Constante de hidrólise Cd(II) Log K	Espécie	Constante de hidrólise Zn(II) Log K
$\text{Cd}(\text{OH})^{+1}$	-10,308	$\text{Zn}(\text{OH})^{+1}$	-9,15
$\text{Cd}(\text{OH})_2$	-20,5865	$\text{Zn}(\text{OH})_2$	-17,1
$\text{Cd}(\text{OH})_3^{-1}$	-33,3	$\text{Zn}(\text{OH})_3^{-1}$	-28,4
$\text{Cd}(\text{OH})_4^{-2}$	-46,9119	$\text{Zn}(\text{OH})_4^{-2}$	-40,7
$\text{Cd}_2(\text{OH})_4$	-9,155	$\text{Zn}_2(\text{OH})^{+3}$	-8,4
$\text{Cd}_4(\text{OH})_4^{+4}$	-32,3649	$\text{Zn}_2(\text{OH})_6^{-2}$	-57,6

O programa Hyss foi utilizado para calcular e visualizar a distribuição das espécies presentes no equilíbrio estudado, importando os dados gerados no programa Hyperquad.

Nos diagramas de especiação os valores apresentados no eixo y são de 100% em relação à concentração total do metal no equilíbrio, sendo representadas curvas de máximos percentuais proporcionais à concentração de metal utilizado para a formação das espécies no meio aquoso.

4.1.3 Espectroscopia UV-Vis

Os espectros de UV – VIS foram obtidos para soluções dos ligantes puros e na presença dos íons na proporção ligante-metal 1:1, em diferentes pHs. Todas as soluções foram preparadas com adição de ácido inorgânico e o pH foi ajustado com adição de KOH 0,1 mmol/L, para os pHs: 2, 4, 6, 8 e 10. Quando o valor de pH desejado era atingido, alíquotas de 0,5 ml da solução aquosa foram diluídos em 4,5 ml de água. Devido a diluição de dez vezes das alíquotas, os pHs 2,4,6,8 e 10 se alteram e passaram a valer pH 3,5,7,9 e 11,

respectivamente. As soluções diluídas analisadas ficaram com concentração $2,0 \times 10^{-4}$ mol/L dos ligantes e dos íons metálicos.

As varreduras foram feitas na faixa de 200 a 800 nm em diferentes valores de pH, em cubeta de quartzo, à temperatura ambiente.

4.1.4 Estruturas dos complexos

As estruturas propostas para os complexos encontrados com os compostos modelo foram desenhadas no programa computacional ChemDraw Ultra®.

4.2 ETAPA II

A segunda etapa da metodologia experimental, conforme Figura 7, compreende o estudo do material sólido e solução aquosa obtidos pela remediação por complexação utilizando-se um tanino comercial.

O tanino comercial, tanfood, é extraído da casca da acácia negra, possui caráter aniônico e não é alterado quimicamente. Sua composição química é uma mistura de substâncias complexas, como polifenóis do tipo condensado, preferencialmente flavan-3-4-diol, além de outras substâncias como açúcares e gomas hidrolisáveis e possui matéria ativa mínima de 93,5 % (TANAC, 2013).

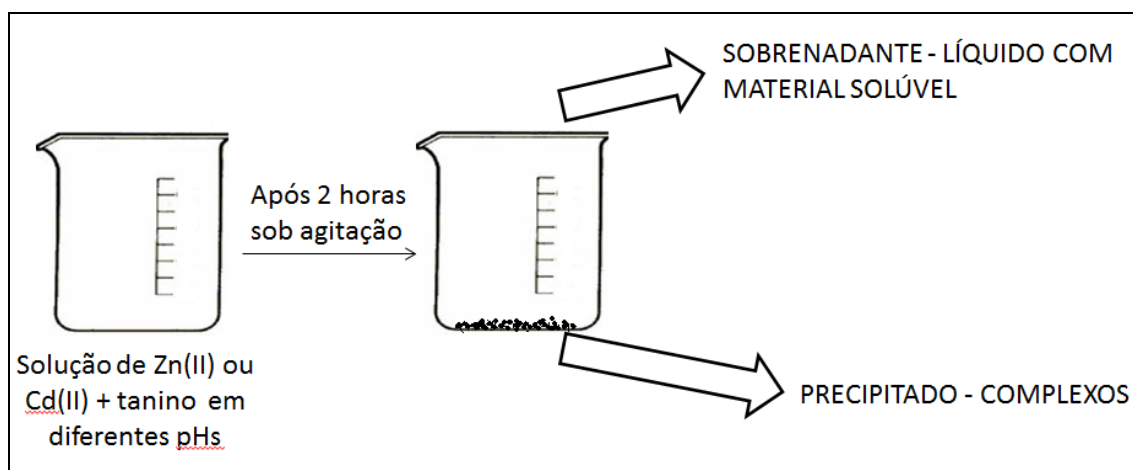


Figura 9 - Esquema da remediação por complexação. Fonte: autora.

Na remediação por complexação, Figura 9, após a adição do tanino na solução contaminada em laboratório com os metais Zn(II) ou Cd(II), a mistura é mantida sob agitação por 2h e posteriormente, interrompe-se a

agitação para que o material complexado precipite e seja possível separar o precipitado do sobrenadante. Esse procedimento é realizado em diferentes pHs, que são ajustados antes da adição do tanino utilizando HCl (0,1 mol/L) ou KOH (0,1mol/L) com leituras de pH (Equipamento: Corning – pH meter 320).

Foram realizadas seis extrações, nas quatro primeiras manteve-se a massa de tanino fixa em 0,1g e a massa de metal foi variada, nas duas últimas extrações a massa de tanino foi aumentada em dez vezes e passou para 1,0 g, conforme Tabela 2.

Tabela 2 – Relação de metal e tanino utilizado nas remediações.

REMEDIÇÃO	METAL	CONCENTRAÇÃO DO METAL (ppm)	MASSA DO METAL (g)	MASSA DE TANINO (g)	RAZÃO TANINO/METAL
1	Zn(II)	13040	0,2608	0,1	0,38
2	Zn(II)	100	0,002	0,1	50
3	Zn(II)	200	0,004	0,1	25
4	Cd(II)	23805	0,4761	0,1	0,21
5	Zn(II)	200	0,004	1	250
6	Cd(II)	20	0,0004	1	2500

A precipitação dos complexos é influenciada pela formação de um complexo neutro, redução da polaridade da molécula de tanino e formação de complexos de alto peso molecular (MCDONALD *et al.*, 1996).

O precipitado deve ser seco em estufa na T=40 °C, e em seguida analisado por espectroscopia de infravermelho e MEV com EDS e comparado com os espectros do tanino puro.

4.2.1 Espectroscopia IR

As análises qualitativas de IR foram realizadas no Departamento de Química da UFPR, no equipamento Bomen –Hartmann & Braun.

Os espectros IR foram obtidos na temperatura ambiente na faixa de 500 a 4000 cm⁻¹, em pastilhas de KBr, com resolução de 4 cm⁻¹.

O KBr foi seco previamente em estufa a T= 110 °C, durante 24 horas. As pastilhas de KBr foram obtidas com massa aproximada de 200 mg, sendo que 1% da massa da pastilha é atribuída a amostra de interesse.

A espectroscopia no infravermelho auxiliará na determinação dos sítios de coordenação do tanino com os íons metálicos, pois a complexação pode deslocar algumas bandas de absorção do ligante complexado quando comparado com as bandas do ligante puro e ainda é possível analisar as novas bandas que podem aparecer.

Devido a sua complexidade estrutural os espectros de IR dos biopolímeros podem parecer mais simples do que o esperado devido à degeneração das bandas pela presença de diversos grupos químicos semelhantes (MERCÊ *et al*, 2001), entretanto a comparação do tanino puro e o tanino na presença dos metais pode fornecer informações importantes sobre os complexos no estado sólido.

4.2.2 MEV com EDS

As análises de MEV com EDS foram realizadas no Centro de Microscopia Eletrônica (CME) da UFPR, no microscópio eletrônico de varredura da marca JEOL, modelo JSM 6360-LV.

A técnica foi utilizada para visualizar as estruturas do tanino puro, e as modificações ocorridas após a complexação.

4.2.3 Espectroscopia de absorção atômica

As análises de EAA foram realizadas no Laboratório de Análises de Combustíveis Automotivos (LACAUT) da UFPR, no equipamento Varian Spectra AA, modelo 220FS.

A fração líquida foi analisada por espectroscopia de absorção atômica para verificar a concentração dos íons metálicos. A espectroscopia de absorção atômica é uma técnica amplamente utilizada para determinar concentrações traço de íons metálicos solúveis, em monitoramentos ambientais de efluentes (NGUYEN *et al*, 2004).

5 Resultados e discussão – ETAPA I

Os resultados obtidos na ETAPA I, conforme Figura 7, são descritos neste capítulo.

5.1 Titulação potenciométrica

Nas curvas de titulação o eixo das abscissas representa a quantidade de matéria de base adicionada em mmol, normalizado em função da quantidade de ligante em mmol, sendo representado pela letra a , equação (11).

$$a = \frac{\text{mmol de KOH adicionado}}{\text{mmol de ligante}} \quad (11)$$

Devido à necessidade de adição de ácido forte antes do início de todas as titulações, a quantidade de KOH consumida pelo ácido forte foi subtraída do total de base utilizada, nas curvas a região $a < 0$ representa o consumo do ácido inorgânico pela base

Todas as titulações foram realizadas com 0,1 mmol de ligante. Na estrutura do ácido gálico tem-se quatro hidrogênios, portanto existe a possibilidade de desprotonação do ligante fornecendo 0,4 mmol de H^+ que são consumidos pelas hidroxilas (OH^-) da base que está sendo adicionada. A catequina também possui quatro hidrogênios, passíveis de desprotonação. Desta forma para os dois ligantes a adição de 0,4 mmol de base, causa a desprotonação total do ligante. Tem-se que quando $a=1$ a quantidade de base utilizada é de 0,1 mmol que reagem com 0,1 mmol de H^+ do ligante, para $a=2$ a quantidade de base utilizada é de 0,2 mmol que reagem com 0,2 mmol de H^+ do ligante, e assim sucessivamente.

As cargas dos complexos e as águas de coordenação foram omitidas para simplificar as representações.

5.1.1 Constantes de protonação

As constantes de protonação ($\log \beta$) do GAH_4 (ácido gálico com quatro prótons- totalmente protonado) e da CATH_4 (catequina com quatro prótons- totalmente protonado) e seus equilíbrios estão na Tabela 3 e Tabela 4, respectivamente. Os valores encontrados estão próximos aos valores da literatura (IUPAC).

Tabela 3- Logaritmos das constantes de protonação do ácido gálico.

ÁCIDO GÁLICO					
	Equilíbrio	Log β Experimental	Log β (IUPAC*)	Log K	Log K (IUPAC*)
GAH	$\beta = \frac{[\text{GAH}]}{[\text{GA}] \cdot [\text{H}]}$	12,14 \pm 0,09	12,8	12,14 \pm 0,09	12,8
GAH ₂	$\beta = \frac{[\text{GAH}_2]}{[\text{GA}] \cdot [\text{H}]^2}$	23,58 \pm 0,02	24,2	11,44 \pm 0,02	11,4
GAH ₃	$\beta = \frac{[\text{GAH}_3]}{[\text{GA}] \cdot [\text{H}]^3}$	32,32 \pm 0,02	32,75	8,74 \pm 0,02	8,55
GAH ₄	$\beta = \frac{[\text{GAH}_4]}{[\text{GA}] \cdot [\text{H}]^4}$	36,36 \pm 0,02	36,91	4,04 \pm 0,02	4,16

*IUPAC. The IUPAC Stability Constants Database, versão 5.85.Otley, Reino Unido.

Tabela 4- Logaritmos das constantes de protonação da catequina.

CATEQUINA					
	Equilíbrio	Log β Experimental	Log β (IUPAC*)	Log K	Log K (IUPAC*)
CATH	$\beta = \frac{[\text{CATH}]}{[\text{CAT}] \cdot [\text{H}]}$	13,33 \pm 0,03	13,26	13,33 \pm 0,03	13,26
CATH ₂	$\beta = \frac{[\text{CATH}_2]}{[\text{CAT}] \cdot [\text{H}]^2}$	24,41 \pm 0,01	24,52	11,08 \pm 0,01	11,26
CATH ₃	$\beta = \frac{[\text{CATH}_3]}{[\text{CAT}] \cdot [\text{H}]^3}$	33,86 \pm 0,02	33,93	9,45 \pm 0,02	9,41
CATH ₄	$\beta = \frac{[\text{CATH}_4]}{[\text{CAT}] \cdot [\text{H}]^4}$	42,67 \pm 0,01	42,34	8,81 \pm 0,01	8,41

*IUPAC. The IUPAC Stability Constants Database, versão 5.85.Otley, Reino Unido.

Os valores obtidos para as constantes de protonação ($\log \beta$) do ácido gálico são referentes a três sítios de protonação, um do ácido carboxílico e os outros dois dos grupos hidroxila. A curva do ligante puro, Figura 10, mostra três regiões discretas de tamponamento, para $a > 1$ o ligante encontra-se desprotonado em relação ao hidrogênio do ácido carboxílico, pois 0,1 mmol de base consumiram 0,1 mmol de H^+ do ácido gálico, para $a > 2$ e $a > 3$ as desprotonações são referentes às hidroxilas do anel aromático.

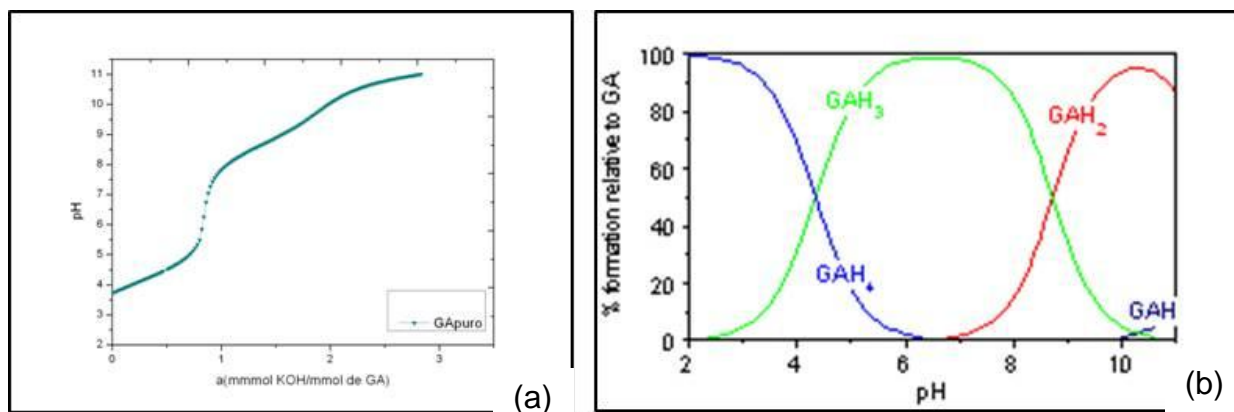


Figura 10 – (a) Curva de titulação experimental do ácido gálico, (b) Distribuição das espécies do ácido gálico em função do pH.

A distribuição das espécies para o ácido gálico em função do pH é mostrada na Figura 10(b). Pode-se observar que o ligante totalmente protonado, GAH_4 , se encontra predominante abaixo do pH 4, o aumento gradual do pH acarreta a desprotonação do hidrogênio do ácido carboxílico e formação da espécie GAH_3 , que alcança sua porcentagem máxima de formação de 100% em pH 7. Acima de pH 7 a espécie GAH_2 inicia sua formação, apresentando um máximo entre pH 10 e 11. Acima do pH 10 inicia-se a formação de GAH em porcentagem mínima.

Conforme Figura 11, a catequina possui cinco grupos hidroxilas, sendo que a hidroxila ligada ao carbono 3 é quimicamente não ácida pois está ligada a um álcool alifático (Yasarawan, N. *et al.*, 2013), o anel B é chamado de cinamoil.

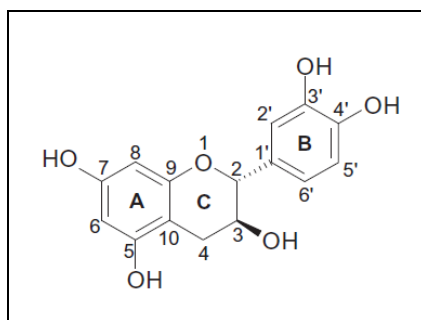


Figura 11- Molécula de \pm - catequina (YASARAWAN, *et al.*, 2013)

A partir dos dados experimentais foram calculadas quatro constantes de protonação para a catequina e comparadas com as reportadas na literatura, Tabela 4.

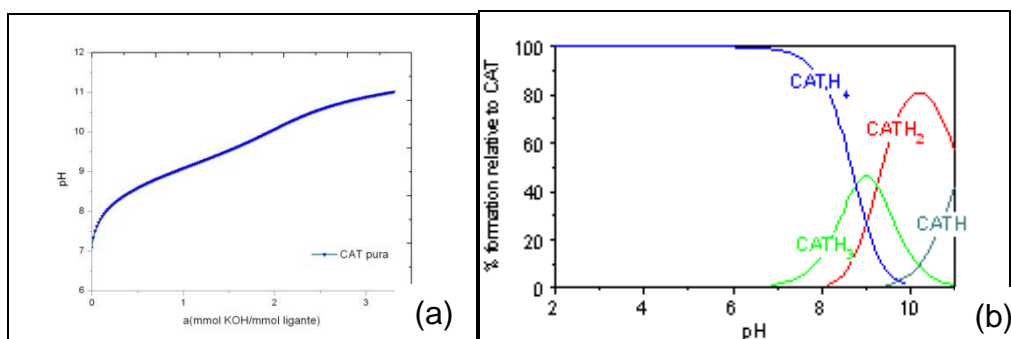


Figura 12- (a) Curva de titulação experimental da catequina, (b) Distribuição das espécies da catequina em função do pH.

A distribuição das espécies para a catequina em função do pH é mostrada na Figura 12(b). Pode-se observar que o ligante totalmente protonado, $CATH_4$, é predominante abaixo do pH 7. Acima de pH 7 a espécie $CATH_3$ inicia sua formação, apresentando um máximo em aproximadamente 40% em pH 9. Acima do pH 8 inicia-se a formação da $CATH_2$ com 80% de formação em pH 10. A espécie $CATH$ inicia sua formação acima de pH 9, não sendo possível observar seu máximo, devido a coleta de dados limitar-se ao pH 11.

5.1.2 Curvas de titulação

As curvas de titulação experimentais dos ligantes na ausência e na presença dos íons metálicos são apresentadas na Figura 13 e Figura 14 para o ácido gálico e na Figura 15 e Figura 16 para a catequina.

Para todas as curvas de titulação a adição do íon metálico causa um deslocamento no eixo x, originada pela interação ligante-metal em diferentes proporções. A presença dos cátions desloca os prótons em pHs mais baixos em todas as curvas (HIDER *et al.*, 2001).

5.1.3 Curvas de titulação do ácido gálico com Zn(II) e Cd(II)

O pequeno distanciamento das curvas na região entre $0 < a < 1$ pode indicar que os íons Zn(II) e Cd(II) se coordenam com o ácido carboxílico desprotonado em valores de pH menores que 5.

As curvas de titulação na presença do metal indicam que para $a > 2$ e $a > 3$ ocorre a desprotonação total de duas das três hidroxilas em todas as concentrações de metais. Na razão ligante-metal 1:1 o ácido gálico encontra-se totalmente desprotonado para $a > 4$.

As curvas com metal apresentam um deslocamento com relação a curva do ligante puro nas regiões que indicam a desprotonação das hidroxilas sugerindo que o íon pode se coordenar ao ácido gálico através dos oxigênios dos grupos hidroxilas, desta forma, formando um anel quelato que apresenta estabilidade (MASOUD *et al.*, 2012).

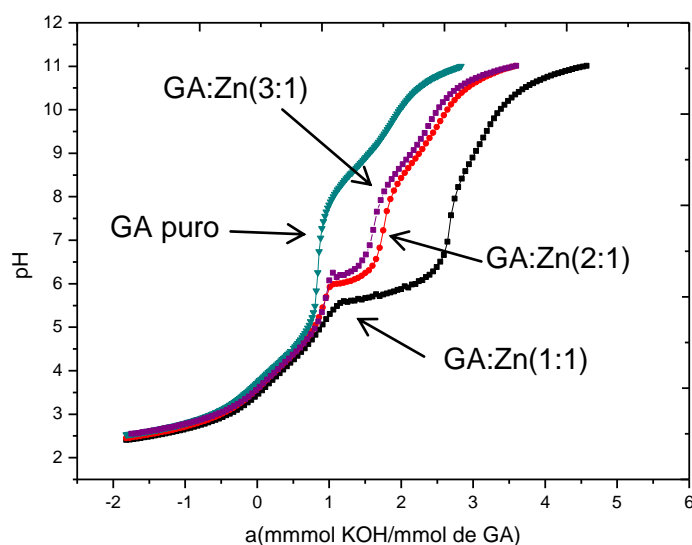


Figura 13- Curvas de titulação potenciométrica do ácido gálico puro e na presença de Zn(II), nas proporções de L:M 1:1, 2:1 e 3:1. (T = 25 °C e força iônica = 0,100 mol/KCl).

As curvas nas razões ligante-metal 2:1 e 3:1 apresentam perfil similar e estão muito próximas, sendo um indicativo que as espécies em equilíbrio nas duas razões podem ser similares.

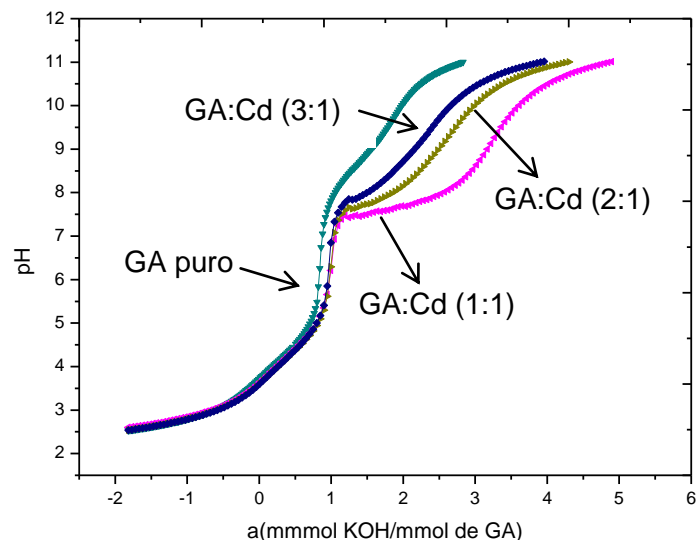


Figura 14- Curvas de titulação potenciométrica do ácido gálico puro e na presença de Cd(II), nas proporções de L:M 1:1, 2:1 e 3:1. (T = 25 °C e força iônica = 0,100 mol/KCl).

5.1.4 Curvas de titulação da catequina com Zn(II) e Cd(II)

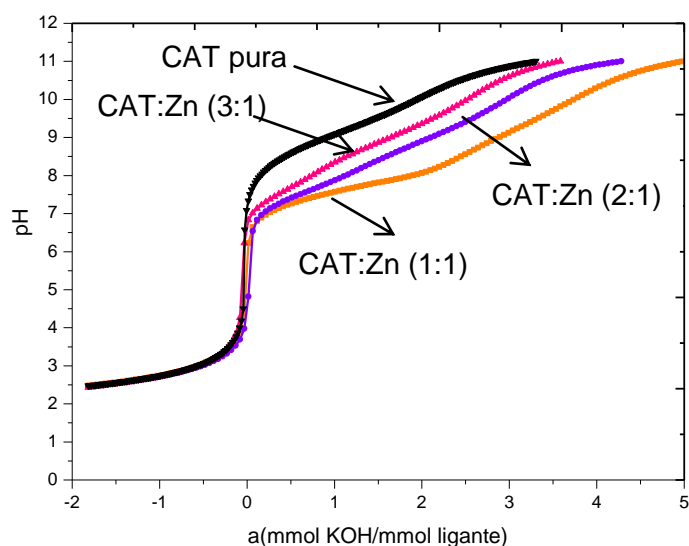


Figura 15 - Curvas de titulação potenciométrica da catequina pura e na presença de Zn(II), nas proporções de L:M 1:1, 2:1 e 3:1. (T = 25 °C e força iônica = 0,100 mol/KCl).

As curvas de titulação na presença do metal indicam que para $a > 1$, $a > 2$ e $a > 3$ ocorre a desprotonação de três das quatro hidroxilas em todas as concentrações de metais, até o valor do pH medido nos experimentos. A catequina encontra-se totalmente desprotonada para $a > 4$ nas razões ligante-metal 1:1 e 2:1.

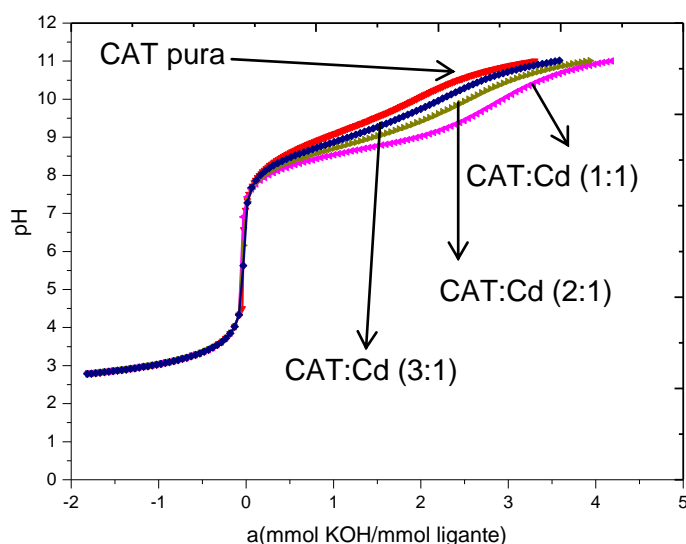


Figura 16- Curvas de titulação potenciométrica da catequina pura e na presença de Cd(II), nas proporções de L:M 1:1, 2:1 e 3:1. (T = 25 °C e força iônica = 0,100 mol/KCl).

Abaixo de pH 6,5 para o ligante com Zn(II) e abaixo de pH 7,5 para o ligante com Cd(II) as curvas são praticamente coincidentes e acima desses pHs as curvas se distanciam da curva do ligante puro indicando possível complexação através dos oxigênios dos grupos hidroxilas.

Acima de pH 7,5 as curvas na presença do Cd(II) apresentam-se muito próximas entre si, e abaixo desse pH as curvas do ligante puro e na presença do Cd(II) são praticamente coincidentes, que pode ser um indicativo de formação de algumas poucas espécies.

5.1.5 Curva experimental e curva da simulação do modelo teórico

Nas Figura 17 estão representadas as curvas de titulação experimentais (losangos) e calculadas (linha contínua ao fundo) do ácido gálico e da catequina na presença de Zn(II) e Cd(II) na razão 1:1, 2:1 e 3:1 de ligante-metal.

A curva da simulação do modelo teórico é calculada a partir das propostas das possíveis espécies presentes no equilíbrio.

Para todas as proporções é possível notar um bom ajuste entre as duas curvas, validando o modelo selecionado para os cálculos realizados com o programa Hyperquad.

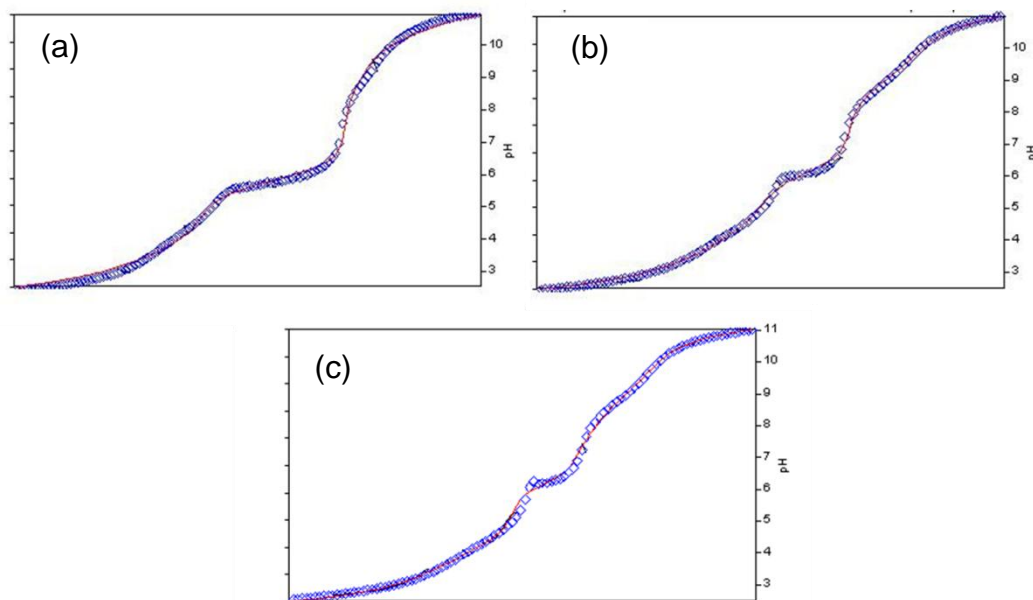


Figura 17 – Curva experimental (losangos em azul) e curva do modelo teórico (linha contínua vermelha) para o ácido gálico e Zn(II). (a) Proporção 1:1. (b) Proporção 2:1. (c) Proporção 3:1.

As melhores curvas dos outros experimentos realizados para o ácido gálico e Cd(II), e catequina com Zn(II) e Cd(II) estão disponíveis no APÊNDICE A.

5.1.6 Constantes de estabilidade

Os equilíbrios para os complexos formados são apresentados na Tabela 5 e Tabela 6, as espécies propostas apresentadas nas tabelas foram as que proporcionaram o melhor ajuste das curvas de titulação, nas simulações feitas.

As espécies são representadas pela sequência LMH, em primeiro lugar representa-se o ligante, L, (GA para a estrutura do ácido gálico desprotonado em todos os sítios, CAT para a estrutura da catequina desprotonada nos quatro sítios possíveis), em seguida o íon metálico, M, que pode ser o Zn(II) ou o Cd(II) e por último a quantidade de prótons, H, presentes no ligante.

Entre as espécies encontradas nos equilíbrios para os dois ligantes predominam as espécies protonadas.

Para todos os modelos a espécie L₂M foi incluída na etapa de refinamento dos cálculos, mas apenas para o ácido gálico com Cd(II) foi possível calcular a constante de estabilidade.

Tabela 5 – Equilíbrios das espécies propostas com ácido gálico.

Espécie	Equilíbrio das espécies propostas	
GAM	$\beta_{GAM} = \frac{[GAM]}{[GA][M]}$	$M + GA \rightleftharpoons GAM$
GA ₂ M	$\beta_{GA_2M} = \frac{[GA_2M]}{[GA]^2[M]}$	$M + 2GA \rightleftharpoons GA_2M$
GA ₃ M	$\beta_{GA_3M} = \frac{[GA_3M]}{[GA]^3[M]}$	$M + 3GA \rightleftharpoons GA_3M$
GAMH	$\beta_{GAMH} = \frac{[GAMH]}{[GA][M][H]}$	$M + H + GA \rightleftharpoons GAMH$
GAMH ₂	$\beta_{GAMH_2} = \frac{[GAMH_2]}{[GA][M][H]^2}$	$M + 2H + GA \rightleftharpoons GAMH_2$
GAMH ₃	$\beta_{GAMH_3} = \frac{[GAMH_3]}{[GA][M][H]^3}$	$M + 3H + GA \rightleftharpoons GAMH_3$
GAM(OH)	$\beta_{GAM(OH)} = \frac{[GAM(OH)]}{[GA][M][OH]}$	$M + GA + OH \rightleftharpoons GAM(OH)$
GA ₂ MH	$\beta_{GA_2MH} = \frac{[GA_2MH]}{[GA]^2[M][H]}$	$M + H + 2GA \rightleftharpoons GA_2MH$
GA ₂ MH ₂	$\beta_{GA_2MH_2} = \frac{[GA_2MH_2]}{[GA]^2[M][H]^2}$	$M + 2H + 2GA \rightleftharpoons GA_2MH_2$
GA ₂ MH ₅	$\beta_{GA_2MH_5} = \frac{[GA_2MH_5]}{[GA]^2[M][H]^5}$	$M + 5H + 2GA \rightleftharpoons GA_2MH_5$
GA ₂ MH ₆	$\beta_{GA_2MH_6} = \frac{[GA_2MH_6]}{[GA]^2[M][H]^6}$	$M + 6H + 2GA \rightleftharpoons GA_2MH_6$

Tabela 6 -Equilíbrios das espécies propostas com a catequina.

Espécie	Equilíbrio das espécies propostas	
CATM	$\beta_{CATM} = \frac{[CATM]}{[CAT][M]}$	$M + CAT \rightleftharpoons CATM$
CATMH	$\beta_{CATMH} = \frac{[CATMH]}{[CAT][M][H]}$	$M + H + CAT \rightleftharpoons CATMH$
CATMH ₂	$\beta_{CATMH_2} = \frac{[CATMH_2]}{[CAT][M][H]^2}$	$M + 2H + CAT \rightleftharpoons CATMH_2$
CAT MH ₃	$\beta_{CATMH_3} = \frac{[CATMH_3]}{[CAT][M][H]^3}$	$M + 3H + CAT \rightleftharpoons CATMH_3$
CATM(OH)	$\beta_{CATM(OH)} = \frac{[CATM(OH)]}{[CAT][M][OH]}$	$M + CAT + OH \rightleftharpoons CATM(OH)$
CAT ₂ MH	$\beta_{CAT_2MH} = \frac{[CAT_2MH]}{[CAT]^2[M][H]}$	$M + H + 2CAT \rightleftharpoons CAT_2MH$
CATM ₂ H ₂	$\beta_{CATM_2H_2} = \frac{[CATM_2H_2]}{[CAT][M]^2[H]^2}$	$2M + 2H + CAT \rightleftharpoons CATM_2H_2$
CATM ₃ H ₃	$\beta_{CATM_3H_3} = \frac{[CATM_3H_3]}{[CAT][M]^3[H]^3}$	$3M + 3H + CAT \rightleftharpoons CATM_3H_3$

Os valores para as constantes de estabilidade dos complexos ligante–metal calculados a partir do programa Hyperquad, estão nas Tabela 7 e Tabela 8.

Tabela 7- Constantes de estabilidade dos complexos com ácido gálico (25 °C, I=0,100mol/L, KCl).

L=GA	M	H	M= Zn(II)		M= Cd(II)		Espécie
			log β (\pm s.d.)	Log K	log β (\pm s.d.)	Log K	
1	1	0	22,50 \pm 0,03	22,50 \pm 0,03	16,98 \pm 0,02	16,98 \pm 0,02	GAM
2	1	0	-	-	24,51 \pm 0,04	7,53 \pm 0,04	GA ₂ M
3	1	0	-	-	29,12 \pm 0,10	4,61 \pm 0,10	GA ₃ M
1	1	1	28,21 \pm 0,07	5,71 \pm 0,07	24,96 \pm 0,10	7,98 \pm 0,10	GAMH
1	1	2	34,14 \pm 0,03	5,93 \pm 0,03	32,53 \pm 0,01	7,57 \pm 0,01	GAMH ₂
1	1	3	37,74 \pm 0,05	3,60 \pm 0,05	36,85 \pm 0,03	4,32 \pm 0,03	GAMH ₃
1	1	-1	12,23 \pm 0,04	-	8,33 \pm 0,04	-	GAMOH
2	1	1	39,39 \pm 0,04	-	-	-	GA ₂ MH
2	1	2	-	-	44,42 \pm 0,05	-	GA ₂ MH ₂
2	1	5	69,72 \pm 0,05	-	68,13 \pm 0,05	-	GA ₂ MH ₅
2	1	6	73,98 \pm 0,08	4,26 \pm 0,08	-	-	GA ₂ MH ₆

Tabela 8- Constantes de estabilidade dos complexos com catequina(25°C, I=0,100mol/L, KCl).

L= CAT	M	H	M= Zn(II)		M= Cd(II)		Espécie
			log β (\pm s.d.)	Log K	log β (\pm s.d.)	Log K	
1	1	0	19,70 \pm 0,01	19,70 \pm 0,01	16,26 \pm 0,02	16,26 \pm 0,02	CATM
1	1	1	28,40 \pm 0,02	8,70 \pm 0,02	25,87 \pm 0,01	9,61 \pm 0,01	CATMH
1	1	2	-	-	33,97 \pm 0,04	8,1 \pm 0,04	CATMH ₂
1	1	3	43,74 \pm 0,01	-	43,02 \pm 0,01	9,05 \pm 0,01	CATMH ₃
1	1	-1	9,53 \pm 0,01	-	-	-	CATMOH
2	1	1	32,26 \pm 0,06	-	-	-	CAT ₂ MH
1	2	2	46,92 \pm 0,04	-	42,82 \pm 0,05	-	CATM ₂ H ₂
1	3	3	65,84 \pm 0,05	-	-	-	CATM ₃ H ₃

s.d. = desvio padrão dos experimentos.

Avaliando as constantes de estabilidade do ácido gálico com os cátions Zn(II) e Cd(II) formando a espécie GAM, as constantes apresentaram a seguinte ordem de estabilidade:

$$\log K = 22,50 \pm 0,03 \text{ para } \text{GAZn} > \log K = 16,98 \pm 0,02 \text{ para } \text{GACd}.$$

Para a catequina a ordem de estabilidade para o complexo CATM também se manteve:

$$\log K = 19,70 \pm 0,01 \text{ para } \text{CATZn} > \log K = 16,26 \pm 0,02 \text{ para } \text{CATCd}.$$

Os resultados estão de acordo com o esperado, segundo a classificação de Pearson (1963), os valores das constantes de estabilidade mostraram que os compostos modelos, bases duras, possuem maior afinidade pelo Zn(II), ácido intermediário, quando se analisa a espécie LM.

As constantes obtidas para os complexos GAM ($\log K = 22,50 \pm 0,03$ para GAZn e $\log K = 16,98 \pm 0,02$ para GACd) são maiores que as correspondentes CATM ($\log K = 19,70 \pm 0,01$ para CATZn e $\log K = 16,26 \pm 0,02$ para CATCd), indicando que o composto modelo de tanino hidrolisável, o ácido gálico, forma complexos do tipo LM mais estáveis.

Já para a espécie LMH o $\log K$ para os complexos com a catequina, CATMH ($\log K = 8,70 \pm 0,02$ para CATZnH e $\log K = 9,61 \pm 0,01$ para CATCdH), apresentam maior valor do que as constantes correspondentes para GAMH ($\log K = 5,71 \pm 0,07$ para GAZnH e $\log K = 7,98 \pm 0,10$ para GACdH).

Apenas a espécie hidrolisada, LMOH, foi identificada para os dois ligantes e a mesma espécie também foi encontrada para complexos de Cu (II) e Cr (III) com ácido gálico por Fazary *et al.* (2011).

Em condições experimentais parecidas, um ligante híbrido de SiO₂ com ácido gálico, formou espécies similares a espécie GAMH₃, o estudo encontrou os seguintes valores: $\log K = 4,40 \pm 0,03$ para o complexo com Zn(II) e $\log K = 5,50 \pm 0,03$ para o complexo com Cd(II) (STATHI e DELIGIANNAKIS, 2010). Para a espécie GAMH₃ tem-se $\log K = 3,60 \pm 0,05$ para o complexo com Zn(II) e $\log K = 4,32 \pm 0,03$ para o complexo com Cd(II), a tendência de maiores valores para o Cd(II) se manteve quando se comparam com os valores da literatura apresentada.

5.1.7 Especificação

5.1.8 Ácido gálico e Zn(II)

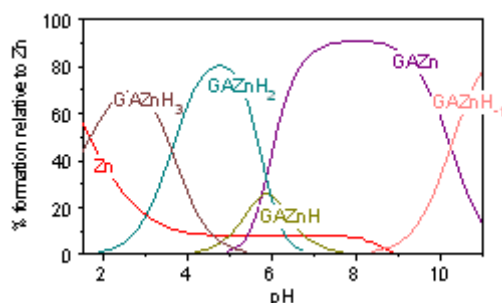


Figura 18 - Diagrama de distribuição das espécies em equilíbrio de ácido gálico e Zn(II), proporção 1:1, pH 2 – 11.

Na Figura 18 está representado o diagrama de especiação para o GAH_4 e o íon zinco na proporção de 1:1 com variação de pH entre 2 a 11. As espécies complexadas protonadas são formadas preferencialmente abaixo do pH 6, pois o ácido gálico apresenta-se protonado em alguns de seus sítios básicos em pHs mais baixos. As espécies com maior porcentagem de formação são GAZnH_2 e GAZn . No início do diagrama tem-se as espécies GAZnH_3 e GAZnH_2 presentes no sistema, com máximos de concentração em pH 3 e 5, respectivamente. A partir do pH 5 a espécie GAZn compete com GAZnH_2 . Na faixa de pH entre 7 e 9 a espécie GAZn apresenta seu máximo de concentração em pH 8 e se mantém no equilíbrio até o final da titulação. Acima de pH 8 observa-se a hidrólise da espécie GAZn devido a desprotonação de uma molécula de água ligada ao Zn(II) formando a espécie GAZnOH . As espécies hidrolíticas do zinco aparecem em pequenas quantidades no final da especiação.

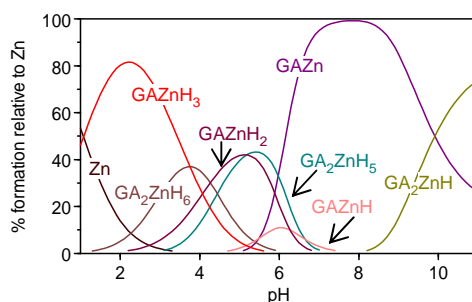


Figura 19 - Diagrama de distribuição das espécies em equilíbrio de ácido gálico e Zn(II), proporção 2:1, pH 2 – 11.

Na proporção 2:1, Figura 19, novas espécies aparecem no equilíbrio com a adição de uma molécula de GA na esfera de coordenação do metal dando origem as espécies GA_2ZnH_6 , GA_2ZnH_5 e GA_2ZnH .

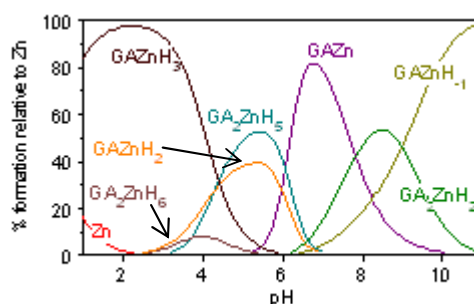


Figura 20- Diagrama de distribuição das espécies em equilíbrio de ácido gálico e Zn(II) , proporção 3:1, pH 2 – 11.

Quando se comparam a especiação na proporção 3:1 com a da proporção 2:1, Figura 20, observam-se poucas diferenças. O primeiro equilíbrio não possui as espécies GA_2ZnH e GAZnH e o segundo não possui as espécies GA_2ZnH_2 e GAZnOH .

Comparando-se as três proporções observa-se que a porcentagem do íon metálico livre diminui à medida que a razão ligante-metal aumenta.

5.1.9 Ácido gálico e Cd(II)

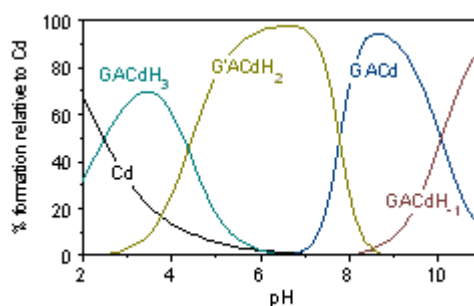


Figura 21- Diagrama de distribuição das espécies em equilíbrio de ácido gálico e Cd(II) , proporção 1:1, pH 2 – 11.

Observando os diagramas de especiação, Figura 21, Figura 22 e Figura 23 verifica-se que acima de pH 8 há um maior número de espécies em equilíbrio nas proporções 2:1 e 3:1 e os hidróxidos de zinco não foram detectados nos diagramas de especiação.

Na Figura 21 está representado o diagrama de especiação para o GAH_4 e o íon cádmio na proporção de 1:1 com variação de pH entre 2 a 11. As espécies complexadas protonadas são formadas preferencialmente abaixo do pH 7,5, pois o ácido gálico apresenta-se protonado em alguns de seus sítios básicos em pHs mais baixos. As espécies com maior porcentagem de formação são GACdH_2 e GACd . No início do diagrama tem-se as espécies GACdH_3 e GACdH_2 presentes no sistema, com máximos de concentração em pH 3,5 e 6, respectivamente. A partir do pH 7 a espécie GACd compete com GAZnH_2 . A espécie GACd apresenta seu máximo de concentração em pH 9 e se mantém no equilíbrio até o final da titulação. Acima de pH 8 observa-se a hidrólise da espécie GACd devido a desprotonação de uma molécula de água ligada ao Cd(II) formando a espécie GACdOH .

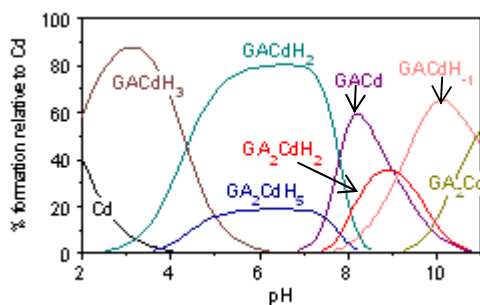


Figura 22 - Diagrama de distribuição das espécies em equilíbrio de ácido gálico e Cd(II) , proporção 2:1, pH 2 – 11.

Na proporção 2:1, Figura 22, surgem as espécies que são favorecidas pela maior quantidade de ligante em relação ao metal, com a adição de uma molécula de GA na esfera de coordenação do metal, surgem as espécies protonadas GA_2CdH_5 , e GA_2CdH_2 e a totalmente desprotonada GA_2Cd . As espécies com maior porcentagem de formação são GACdH_2 com aproximadamente 80% na faixa de pH entre 5 e 7 e GACdH_3 com 90% no pH 3. Aproximadamente em pH 4 surge a espécie GA_2CdH_5 que permanece no equilíbrio entre a faixa de pH 4 até 8 com porcentagem máxima de formação de 20%. Acima do pH 7 ocorre a competição de quatro espécies: GACd , GACdOH , GA_2CdH_2 e GA_2Cd .

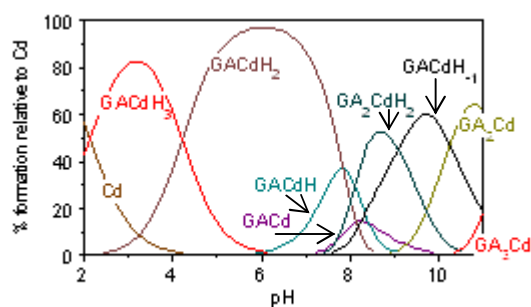


Figura 23- Diagrama de distribuição das espécies em equilíbrio de ácido gálico e Cd(II), proporção 3:1, pH 2 – 11.

Na proporção 3:1, Figura 23, surge no final da titulação e em pequena quantidade a espécie, GA_3Cd , favorecida pela maior quantidade de ligante em relação ao metal, com a adição de uma molécula de GA na esfera de coordenação do complexo GA_2Cd . As espécies com maior porcentagem de formação são $GACdH_3$ e $GACdH_2$, com formação no início da titulação, com máximos de concentração em pH 3,5 e 6, respectivamente. A partir do pH 6 surge a espécie $GACdH$, que acima do pH 7 compete com outras espécies. Acima do pH 8 tem-se as espécies $GACd$, $GaCdH$, GA_2CdH_2 , GA_2Cd , GA_3Cd e $GACdOH$.

5.1.10 Catequina e Zn(II)

A espécie com maior porcentagem de formação em todas as especiações é a espécie protonada $CATZnH_3$, predominante em todos os casos abaixo de pH 7, pois a catequina apresenta-se protonado em alguns de seus sítios.

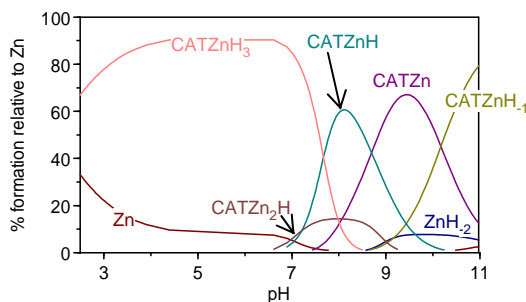


Figura 24- Diagrama de distribuição das espécies em equilíbrio da catequina e Zn(II), proporção 1:1, pH 2 – 11.

Na Figura 24 está representado o diagrama de especiação para a CATH_5 e o íon zinco na proporção de 1:1 com variação de pH entre 2 a 11. As espécies com maior porcentagem de formação são CATZnH_3 e CATZnOH . A partir do pH 6,5 a espécie GAZn compete com CATAZn_2H e CATZnH . Na faixa de pH entre 7,5 e 11 a espécie CATZn encontra-se no equilíbrio com seu máximo de concentração de aproximadamente 70% em pH 9,5. Acima de pH 9 observa-se a hidrólise da espécie CATZn devido a desprotonação de uma molécula de água ligada ao Zn(II) formando a espécie GAZnOH . As espécies hidrolíticas do zinco aparecem em pequenas quantidades no final da especiação.

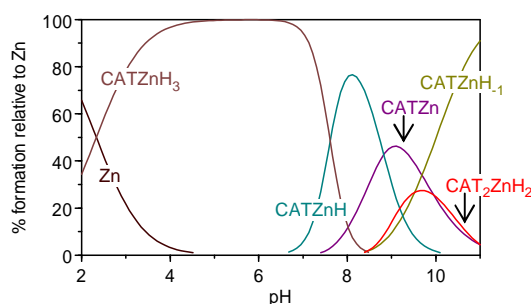


Figura 25- Diagrama de distribuição das espécies em equilíbrio da catequina e Zn(II) , proporção 2:1, pH 2 – 11.

Na proporção 2:1, Figura 25, uma nova espécie aparece no equilíbrio com a adição de uma molécula de CAT na esfera de coordenação do metal dando origem as espécie CAT_2ZnH_2 , a partir do pH 8 com formação de aproximadamente 30% em pH 10. As espécies com maior porcentagem de formação são CATZnH_3 com 100% na faixa de pH entre 5 e 7 e CATZnOH acima de 80% no pH 11. Aproximadamente em pH 6,5 surge a espécie CATZnH que permanece no equilíbrio até 10 com porcentagem máxima de formação de 70% em pH 8.

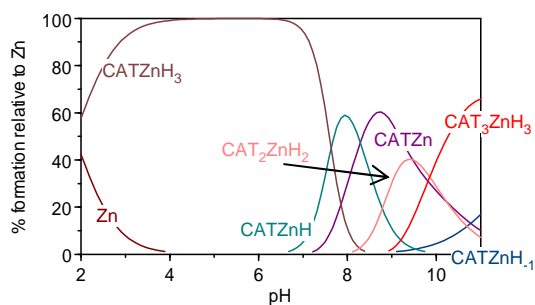


Figura 26- Diagrama de distribuição das espécies em equilíbrio da catequina e Zn(II), proporção 3:1, pH 2 – 11.

Na proporção 3:1, Figura 26, surge a partir do pH 9 a espécie CAT_3ZnH_3 , favorecida pela maior quantidade de ligante em relação ao metal.

Comparando-se as três proporções observa-se que a porcentagem do íon metálico livre diminui a medida que a razão ligante-metal aumenta.

5.1.11 Catequina e Cd(II)

A espécie com maior porcentagem de formação em todas as especiações é a espécie protonada CATCdH_3 , predominante em todos os casos abaixo de pH 7.

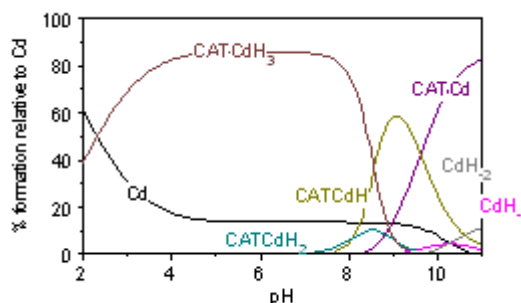


Figura 27- Diagrama de distribuição das espécies em equilíbrio da catequina e Cd(II), proporção 1:1, pH 2 – 11.

Na Figura 24 está representado o diagrama de especiação para a CATH_5 e o Cd(II) na proporção de 1:1 com variação de pH entre 2 a 11. As espécies com maior porcentagem de formação são CATCdH_3 e CATCd . A partir do pH 7 a espécie CATCdH_2 forma-se em pequena quantidade e compete com CATCdH e CATCdH_3 . Na faixa de pH entre 8,5 e 11 a espécie CATCd encontra-se no equilíbrio. As espécies hidrolíticas do cádmio aparecem em pequenas quantidades no final da especiação.

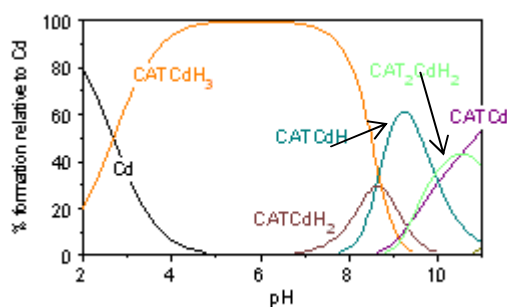


Figura 28- Diagrama de distribuição das espécies em equilíbrio da catequina e Cd(II), proporção 2:1, pH 2 – 11.

Na proporção 2:1, Figura 28, uma nova espécie aparece no equilíbrio com a adição de uma molécula de CAT na esfera de coordenação do metal dando origem a espécie CAT_2CdH_2 , a partir do pH 8,5 com formação máxima de aproximadamente 40% em pH 10,5. As espécies com maior porcentagem de formação são $CATCdH_3$ com 100% na faixa de pH entre 5 e 7 e $CATCdH$ acima de 60% no pH 9. Aproximadamente em pH 7 surge a espécie $CATCdH_2$ que permanece no equilíbrio até 10 com porcentagem máxima de formação de 30%.

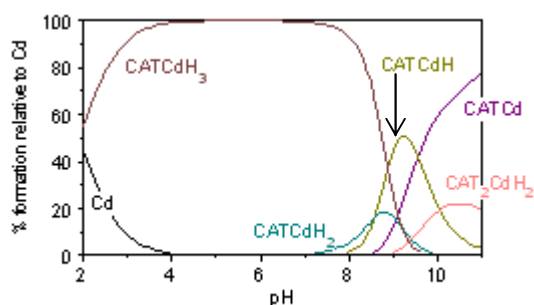


Figura 29- Diagrama de distribuição das espécies em equilíbrio da catequina e Cd(II), proporção 3:1, pH 2 – 11.

Na proporção 3:1, Figura 29, as espécies em equilíbrio são as mesmas na proporção 2:1.

Os diagramas de especiação mostraram o efeito do pH na formação das espécies e indicaram que existe complexação em toda a faixa de pH estudado.

5.2 Espectroscopia UV- Vis

5.2.1 Ácido gálico puro

A Figura 30 representa o efeito da variação do pH no espectro de absorção UV-Vis.

Os espectros nos pH 3 e pH 5 não apresentam absorção na região do visível. A solução nos pH 9 e pH 11 apresenta coloração, gerando o aparecimento da banda de pequena intensidade na região de 640 nm, que pode ser um indicativo de formação de uma semiquinona (HATZIPANAYIOTI, PETROPOULEAS, 2010) .

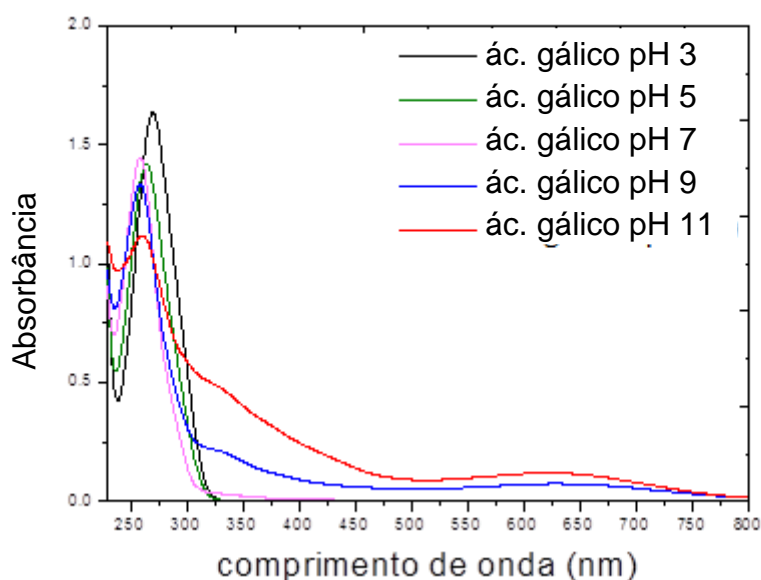


Figura 30- - Espectros UV-Vis do ácido gálico em diferentes pHs.

A banda de absorção entre 240- 310 nm é característica do anel aromático, Figura 31. O espectro de absorção do ácido gálico protonado em pH 3 apresenta banda de absorção com $\lambda_{\text{máx}}$ 270 nm. A desprotonação do ácido carboxílico causa um deslocamento hipsocrômico observado para os espectros dos pHs 5, 7 e 9. O espectro do pH 11 sofre um deslocamento batocrômico devido à desprotonação da hidroxila (MELO, 2009).

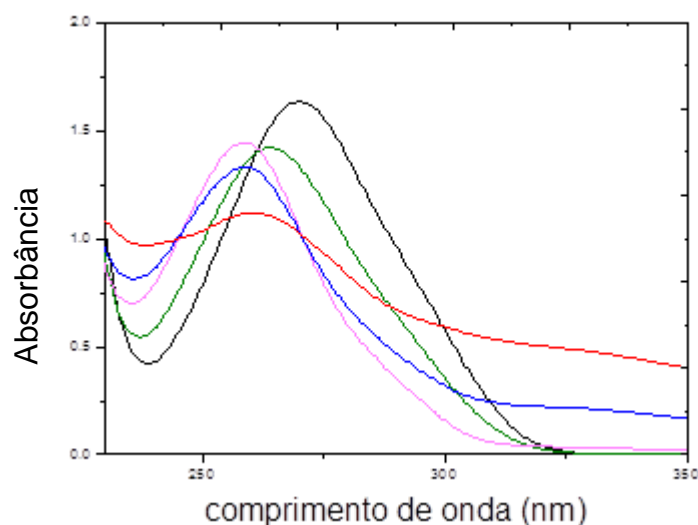


Figura 31 - Espectros UV do ácido gálico em diferentes pHs, banda de absorção entre 240- 310 nm.

5.2.2 Ácido gálico na presença de Zn(II) e Cd(II)

Foram comparados os espectros do ácido gálico puro e do ácido gálico com a presença de Zn(II), Figura 32 e Figura 33, e Cd(II), figuras no APÊNDICE B. Em todos os pHs, a presença dos íons metálicos modifica os espectros dos ligantes. A presença do Zn(II) causou diminuição da intensidade de absorção nos espectros dos pHs 7 e 9 e aumento da intensidade de absorção nos demais pHs. A presença do Cd(II) causou diminuição da intensidade de absorção nos espectros em todos os espectros.

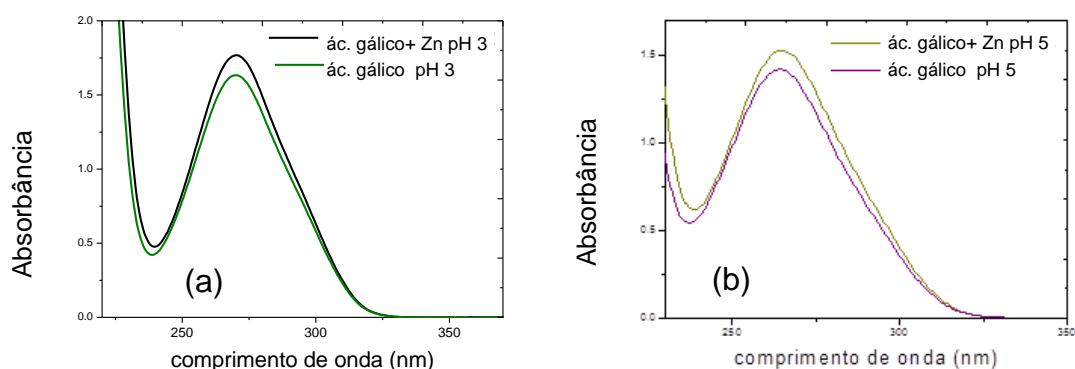


Figura 32 – (a) Comparação dos espectros na região do UV do ácido gálico puro e na presença de Zn(II) no pH 3. (b) Comparação dos espectros na região do UV do ácido gálico puro e na presença de Zn(II) no pH 5.

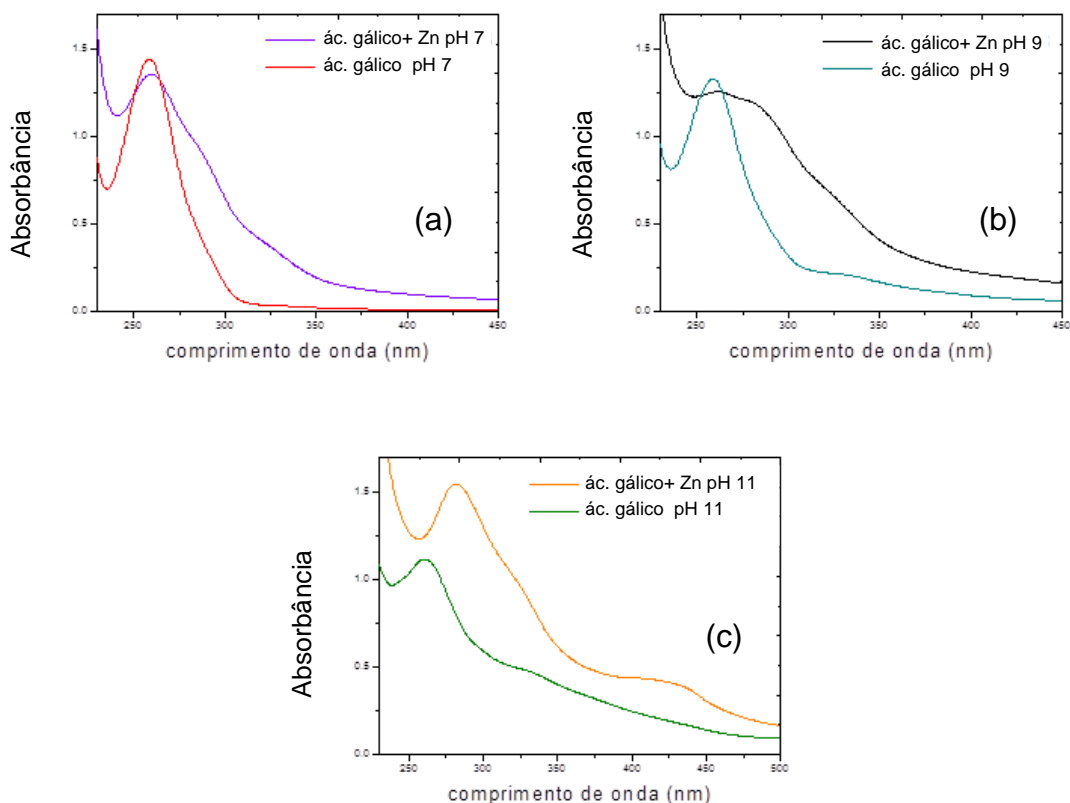


Figura 33- (a) Comparação dos espectros na região do UV do ácido gálico puro e na presença de Zn(II) no pH 7. (b) Comparação dos espectros na região do UV do ácido gálico puro e na presença de Zn(II) no pH 9. (c) Comparação dos espectros na região do UV do ácido gálico puro e na presença de Zn(II) no pH 11.

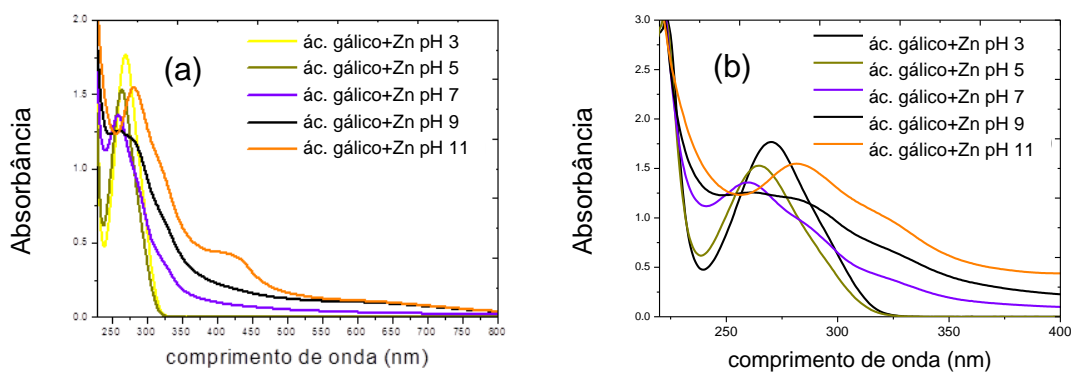


Figura 34 -(a) Espectros na região do UV-Vis para os complexos de ácido gálico com zinco em diferentes pHs. (b) Detalhe dos espectros na região do UV-Vis da região entre 225 nm e 400 nm.

A Figura 34, apresenta os espectros do ácido gálico com Zn(II) e a Figura 35, apresenta os espectros do ácido gálico com Cd(II) nos pHs estudados. Os espectros nos pH 3 e pH 5 não apresentam absorção na região do visível para o Zn(II) e nos pH 3, pH 5 e pH 7 para o Cd(II). Nos espectros dos dois íons metálicos os pH 5 e pH 7 sofrem deslocamento hipsocrômico

quando comparados com o espectro do pH 3, devido a desprotonação do ácido carboxílico.

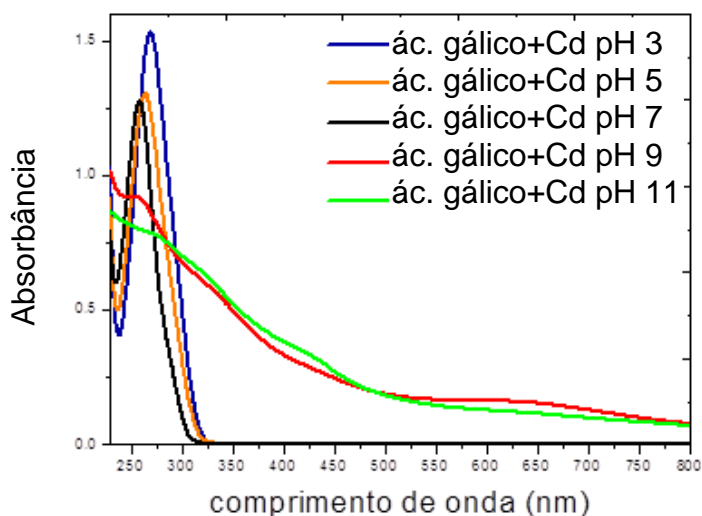


Figura 35- Espectros na região do UV-Vis para os complexos de ácido gálico com cádmio em diferentes pHs.

A partir do pH 7 para o Zn(II) e pH 9 e pH 11 para o Cd(II) os espectros apresentam a banda de pequena intensidade na região de 640 nm, que pode ser um indicativo de formação de uma semiquinona (HATZIPANAYIOTI, PETROPOULEAS, 2010) e o pH 11 do Cd(II) apresenta banda em 425 nm que pode indicar formação de quinona (RAMOS-TEJADA, 2002) e diminuição da intensidade de absorção da banda do anel aromático que pode ser um indicativo da degradação do ácido gálico (MELO, 2009).

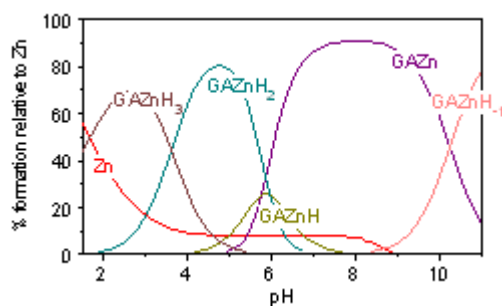


Figura 36 - Diagrama de distribuição das espécies em equilíbrio de ácido gálico e Zn(II), proporção 1:1, pH 2 – 11.

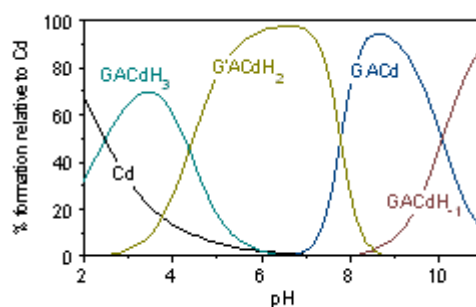


Figura 37 - Diagrama de distribuição das espécies em equilíbrio de ácido gálico e Cd(II), proporção 1:1, pH 2 – 11.

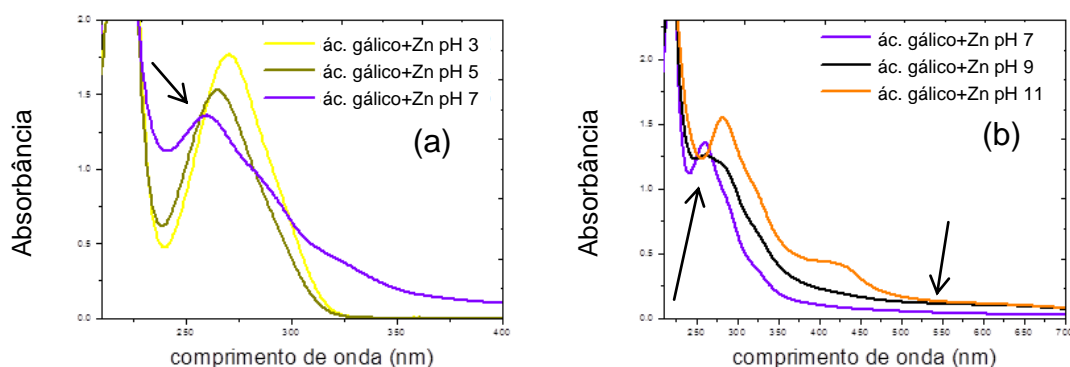


Figura 38 – (a) Comparação dos espectros UV do ácido gálico com Zn(II) no pH 3, pH 5 e pH 7. (b) Comparação dos espectros UV do ácido gálico com Zn(II) no pH 7, pH 9 e pH 11.

A Figura 38(a) compara os espectros do ácido gálico com Zn(II) nos pH 3, pH 5 e pH 7 indica o ponto isobéstico em 260,5 nm comprovando que nessa faixa de pH as espécies estão em equilíbrio conforme diagrama de especiação, Figura 36. A Figura 38(b) compara os espectros do ácido gálico com Zn(II) nos pH 7, pH 9 e pH 11 onde as setas mostram dois pontos isobésticos indicando que nessa faixa de pH as espécies presentes no diagrama da Figura 36 estão em equilíbrio.

O espectro do pH 7 e 9 apresentam ombros discretos em 328,7 nm e 323 nm, respectivamente, que podem ser atribuídas a transferência de carga ligante-metal ($O \rightarrow Zn$) (JIN, *et al*, 2013).

O espectro do pH 11 apresenta um deslocamento batocrômico quando comparado com os demais espectros devido a desprotonação das hidroxilas (FINK; STONG, 1982) e formação de espécies totalmente desprotonadas, $GAZn$ e $GAZnOH$, conforme, Figura 36.

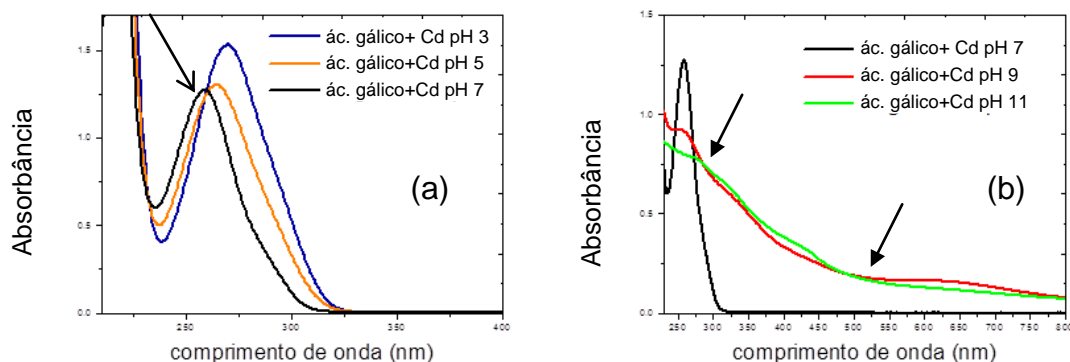


Figura 39 - (a) Comparação dos espectros UV do ácido gálico com Cd(II) nos pH 3, pH 5 e pH 7. (b) Comparação dos espectros UV do ácido gálico com Cd(II) nos pH 7, pH 9 e pH 11.

A Figura 39(a) compara os espectros do ácido gálico com Cd(II) nos pH 3, pH 5 e pH 7 e indica o ponto isobéptico comprovando que nessa faixa de pH as espécies GACdH_3 e GAZnH_2 estão em equilíbrio conforme diagrama de especiação, Figura 37. A Figura 39(b) compara os espectros do ácido gálico com Cd(II) nos pH 7, pH 9 e pH 11, onde as setas mostram dois pontos isobépticos indicando que nessa faixa de pH espécies estão em equilíbrio.

5.2.3 Catequina pura

A Figura 40 representa o efeito da variação do pH no espectro de absorção UV.

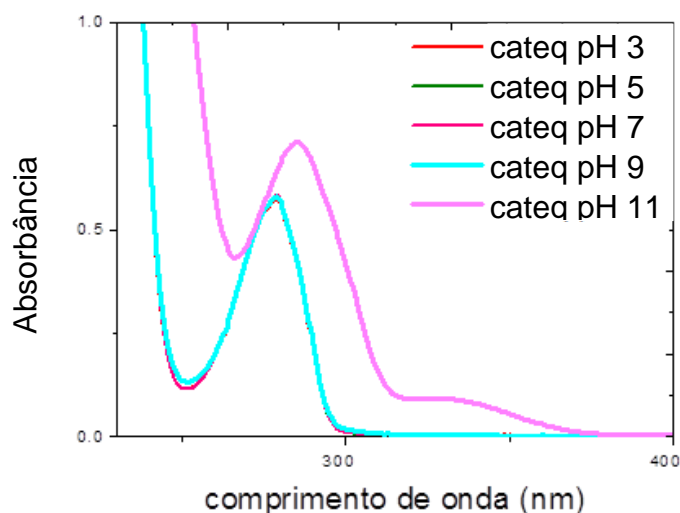


Figura 40 - Espectros UV da catequina em diferentes pHs.

Os espectros não apresentam absorção na região do visível. A banda de absorção entre 240- 310 nm é característica do anel aromático. O espectro do pH 11 sofre um deslocamento batocrômico devido a desprotonação da hidroxila (MELO, 2009).

5.2.4 Catequina na presença de Zn(II) e Cd(II)

Foram comparados os espectros da catequina pura e da catequina com a presença de Zn(II), Figura 41 e Figura 42, e Cd(II), figuras no APÊNDICE C, em cada pH. A presença dos íons metálicos modifica os espectros dos ligantes em todos os pHs estudados.

A presença do Zn(II) causou aumento da intensidade de absorção em todos os espectros, Figura 41 e Figura 42, e para o Cd(II) nos pH 3, pH 5 e pH 9. Para o Zn(II) nos pH 9 e pH 11, Figura 42 (b) e (c), e para Cd(II) no pH 11 causa o alargamento da banda e um deslocamento batocrômico. O alargamento e o deslocamento batocrômico podem ser atribuídos pela extensão do sistema conjugado com a complexação (SOUZA e GIOVANI, 2005).

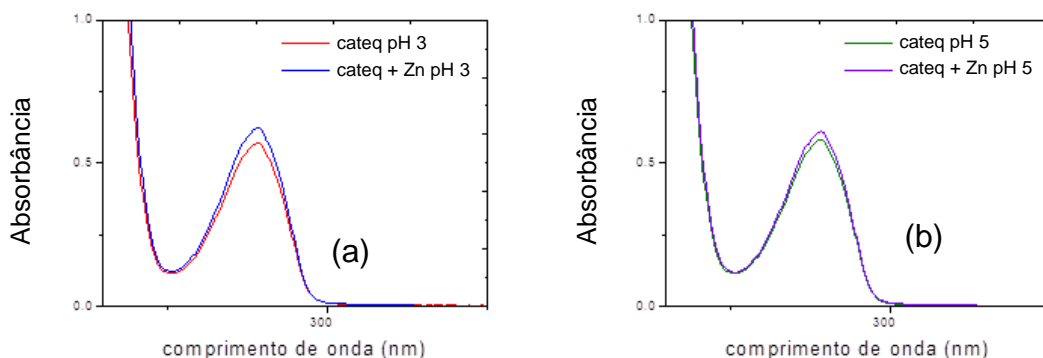


Figura 41 - (a) Comparação dos espectros na região do UV da catequina pura e na presença de Zn(II) no pH 3. (b) Comparação dos espectros na região do UV da catequina pura e na presença de Zn(II) no pH 5.

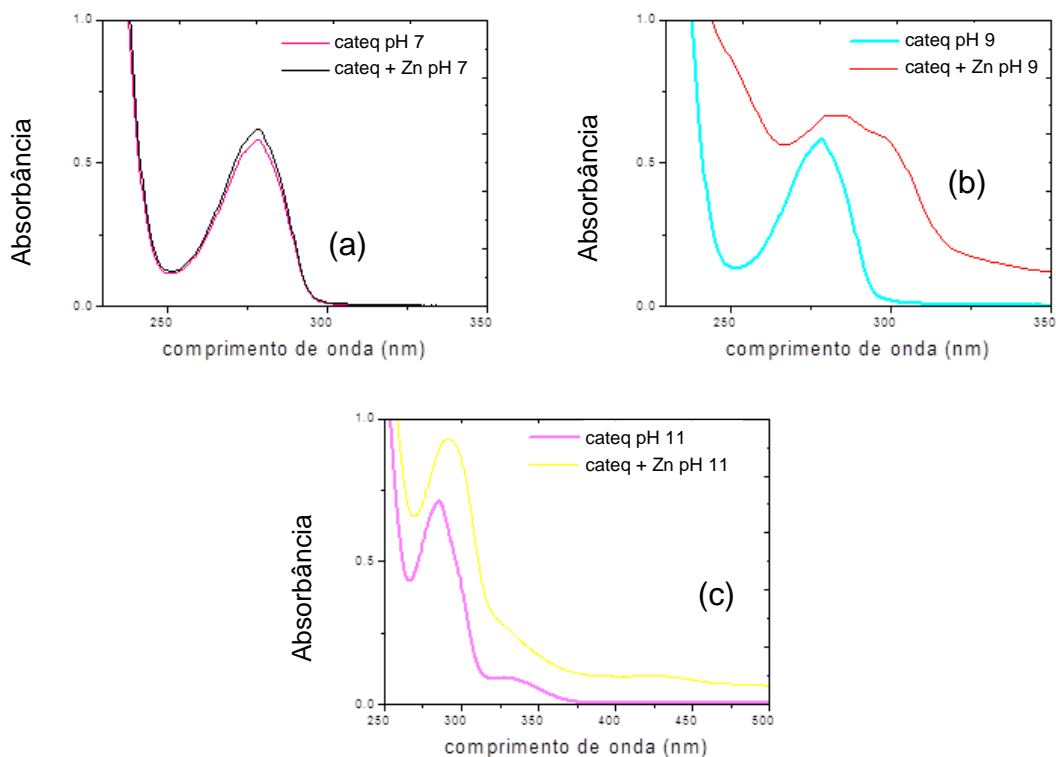


Figura 42 - a) Comparação dos espectros na região do UV da catequina pura e na presença de Zn(II) no pH 7. (b) Comparação dos espectros na região do UV da catequina pura e na presença de Zn(II) no pH 9. (c) Comparação dos espectros na região do UV da catequina pura e na presença de Zn(II) no pH 11.

As Figura 43 e Figura 44, apresentam respectivamente os espectros da catequina com Zn(II) e catequina com Cd(II), nos pHs estudados. Apenas os espectros nos pH 9 e pH 11, apresentam absorção na região do visível e nota-se uma banda larga de absorção na região próxima a 425 nm sendo um indicativo de oxidação da catequina, formação de quinona (RAMOS-TEJADA, 2002).

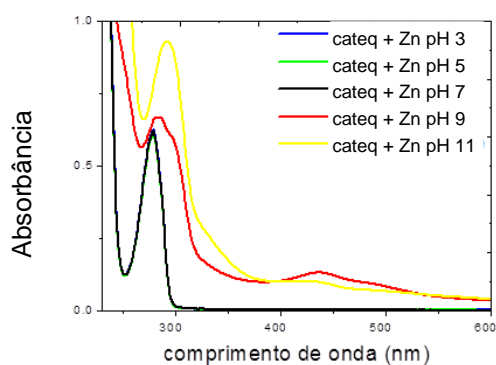


Figura 43 - Espectros na região do UV-Vis para os complexos de catequina com zinco em diferentes pHs.

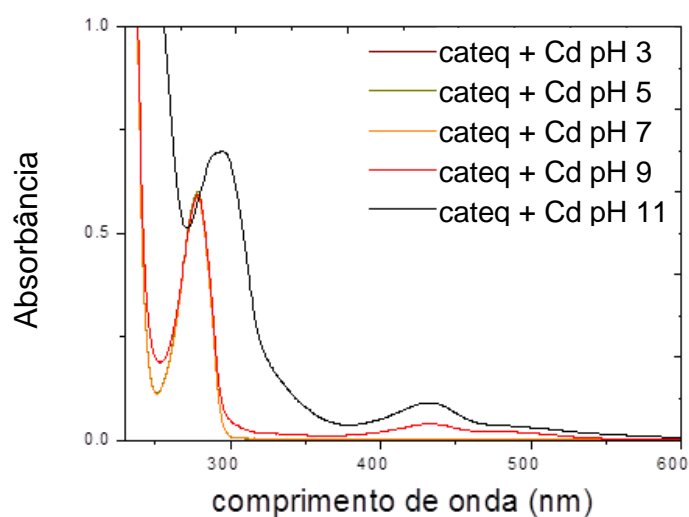


Figura 44 - Espectros na região do UV-Vis para os complexos de catequina com cádmio em diferentes pHs.

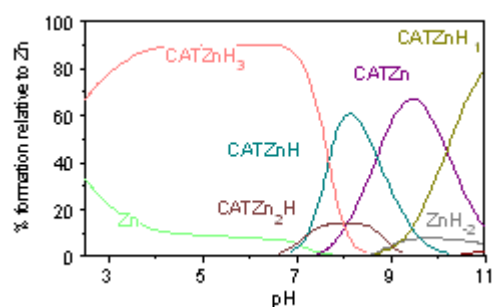


Figura 45 - Diagrama de distribuição das espécies em equilíbrio da catequina e Zn(II), proporção 1:1, pH 2 – 11.

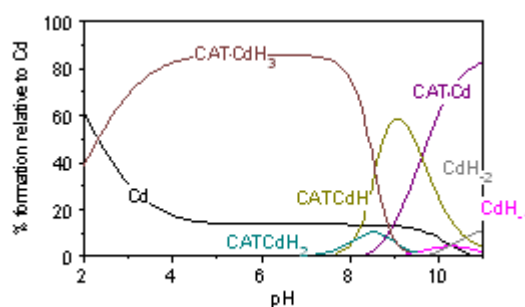


Figura 46- Diagrama de distribuição das espécies em equilíbrio da catequina e Cd(II), proporção 1:1, pH 2 – 11.

Analisando os espectros da catequina com Zn(II) na faixa de pH entre 3 e 7 percebe-se que os mesmos são praticamente coincidentes, devido a formação de apenas uma espécie $CATZnH_3$, conforme especiação. No pH 9

tem-se as espécies CATZnH_3 , CATZn , CATZn_2H e CATZnH em equilíbrio e no pH 11 CATZnH em pequena quantidade, CATZn , CATZnOH e Zn(OH)_2 , que causam o alargamento e um deslocamento batocrômico dos espectros nesses pHs. Na região entre 375 e 575 nm dois pontos isobésticos também são um indicativo do equilíbrio das espécies.

Analisando os espectros da catequina com Cd(II) na faixa de pH entre 3 e 8 percebe-se que os mesmos são praticamente coincidentes, devido a formação de apenas uma espécie, CATCdH_3 , conforme especiação. No pH 9 tem-se a predominância de CATCdH_3 em equilíbrio CATCdH_2 e CATCdH e no pH 11 CATCdH e CATZn em equilíbrio com os hidróxidos de cádmio, nos dois pHs os equilíbrios causam o alargamento e um deslocamento batocrômico. Os espectros dos pH 9 e 11 também apresentam um pontos isobéstico, indicativo do equilíbrio das espécies.

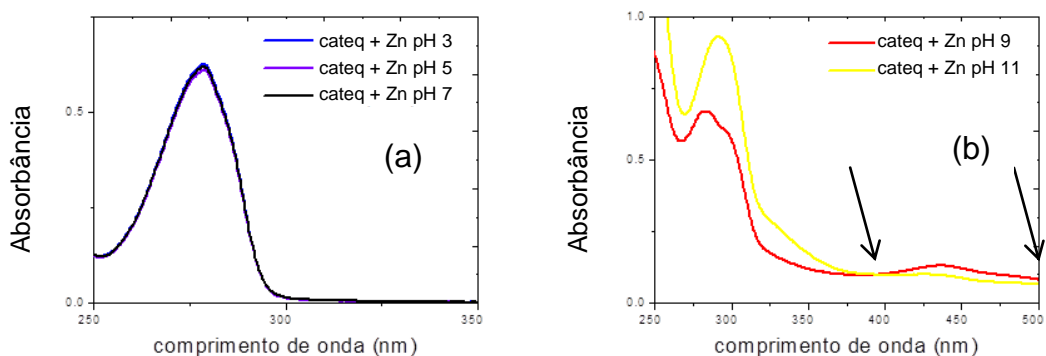


Figura 47 - a) Comparação dos espectros UV da catequina com Zn(II) nos pH 3, pH 5 e pH 7. (b) Comparação dos espectros UV da catequina com Zn(II) nos pH 9 e pH 11.

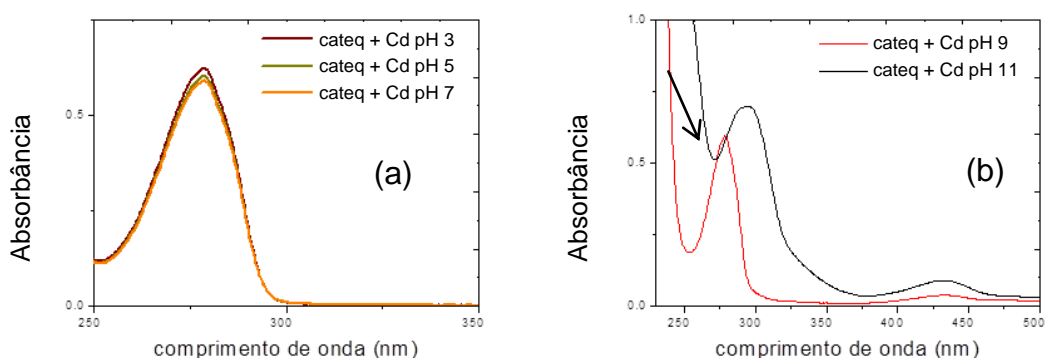


Figura 48 - a) Comparação dos espectros UV da catequina com Cd(II) nos pH 3, pH 5 e pH 8. (b) Comparação dos espectros UV da catequina com Cd(II) nos pH 9 e pH 11.

Os espectros na região do UV-Vis comprovaram os resultados da titulação potenciométrica, mostrando que a complexação ocorre entre os compostos modelos de tanino e os íons metálicos. A complexação resulta em uma redistribuição eletrônica entre os compostos modelo e os íons, alterando os espectros UV-Vis.

5.3 Propostas de estruturas

A seguir estão as propostas de alguns dos complexos identificados nos equilíbrios em solução estudados.

O ácido gálico e a catequina são ligantes bidentados, formando os complexos com os oxigênios vizinhos presentes nas estruturas. Os ligantes podem se complexar com Zn(II) e Cd(II) compondo um anel quelato de cinco membros que apresenta grande estabilidade como descrito em alguns trabalhos que investigam a formação de complexos (FLORA e PACHAURI, 2010; MASOUD *et al.*, 2012; GURUNG *et al.*, 2013).

Foi proposta a geometria tetraédrica dos complexos de Zn(II) e Cd(II) com duas moléculas de águas na esfera de coordenação (SOUZA e GIOVANI, 2005; MASOUD *et al.*, 2012).

5.3.1 Ácido gálico com Zn(II) e Cd(II)

As estruturas propostas para os complexos de ácido gálico podem envolver tanto a participação do grupo carboxílico desprotonado como dos grupos hidroxilas desprotonados. As espécies formadas nos pHs mais ácidos podem ser formadas através do oxigênio da carboxila e em pHs mais básicos através das hidroxilas.

A Figura 49 apresenta duas propostas de estruturas para a espécie $GAMH_2$ para $M = Zn(II)$ e $Cd(II)$, a primeira opção com interação do íon metálico pelo grupo carboxílico e a segunda opção pelos grupos hidroxilas, foi descrita por Masoud *et al* (2012).

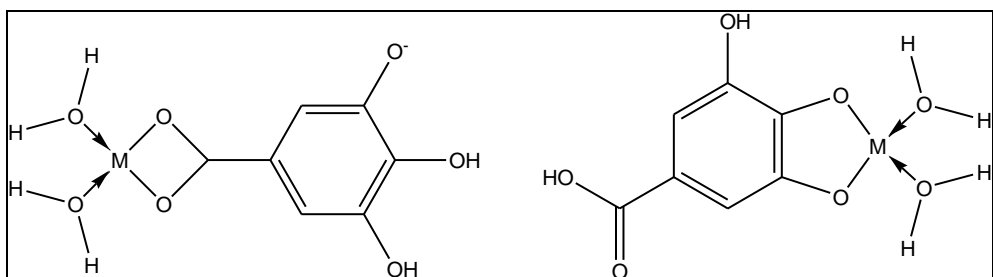


Figura 49 - Proposta de estrutura para a espécie GAMH_2 .

A Figura 50 apresenta a proposta para a espécie desprotonada GAM para $\text{M} = \text{Zn(II)}$ e Cd(II) , os diagramas de especiação mostram que essa espécie se forma em pHs mais básicos e por esse motivo se propõe que a complexação acontece através dos oxigênios dos grupamentos das hidroxila.

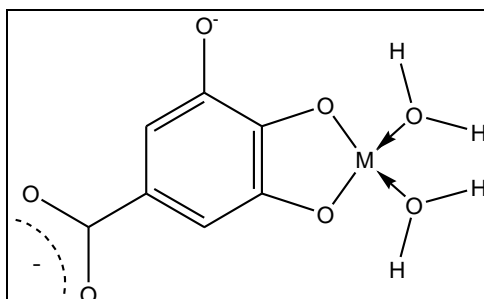


Figura 50 - Proposta de estrutura para a espécie GAM.

A Figura 51 apresenta a proposta para a espécie protonada GA_2MH_2 para $\text{M} = \text{Zn(II)}$ e Cd(II) . Segundo o diagrama de especiação, Figura 22, a espécie se forma a partir do pH 9 o que pode favorecer a interação com o oxigênio das hidroxilas. A desprotonação total da espécie GA_2MH_2 forma GA_2M para $\text{M} = \text{Cd(II)}$ Figura 52.

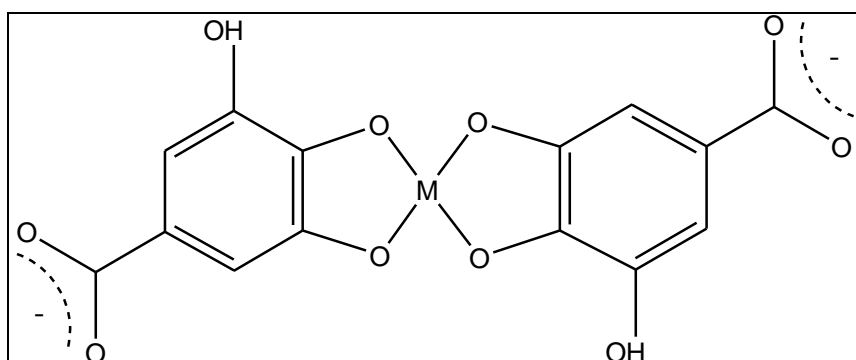


Figura 51- Proposta de estrutura da espécie GA_2MH_2 .

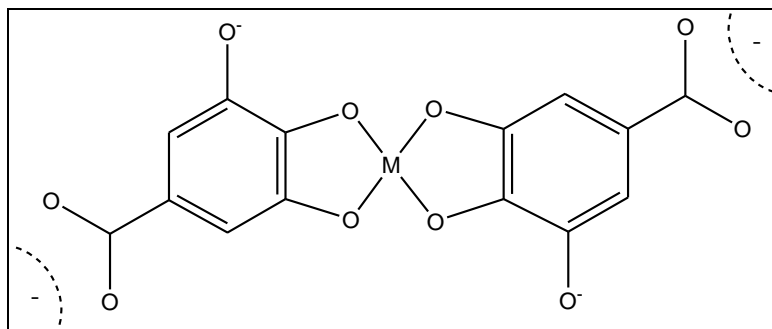


Figura 52- Proposta de estrutura da espécie GA_2M .

5.3.2 Catequina com Zn(II) e Cd(II)

Com base nos estudos da quecertina com Al(III) e Zn(II) (SOUZA e GIOVANI, 2005) e quecertina com Cu(II) (BUKHARI *et al.*, 2009) foi proposta a estrutura da espécie $CATMH_3$. Devido a similaridade da catequina e da quecertina foi possível fazer essa correlação, pois ambas possuem o anel cinamoil e são flavonóides. Apenas um dos oxigênios sofre desprotonação e o outro oxigênio mesmo protonado, compartilha seu par de elétrons disponível com o metal. Por motivos de simplificação as águas de coordenação não foram representadas na estrutura, Figura 53.

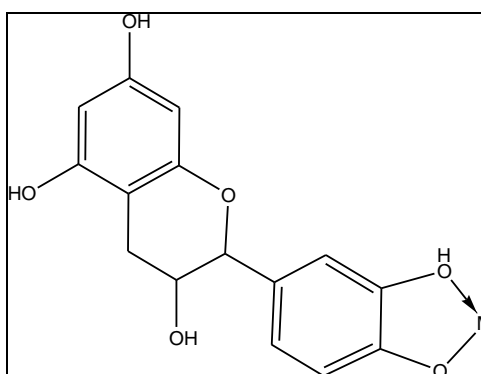


Figura 53- Proposta de estrutura da espécie $CATMH_2$.

A Figura 54 apresenta a proposta para a espécie protonada $CATMH_2$ para $M=Cd(II)$.

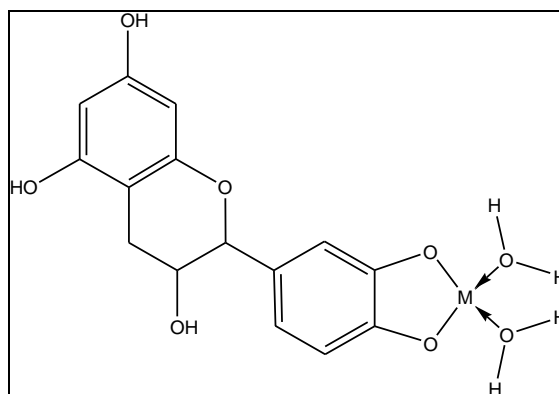


Figura 54- Proposta de estrutura da espécie CATMH₂.

A Figura 55 apresenta a proposta para a espécie protonada CATMH para M=Zn(II) e Cd(II).

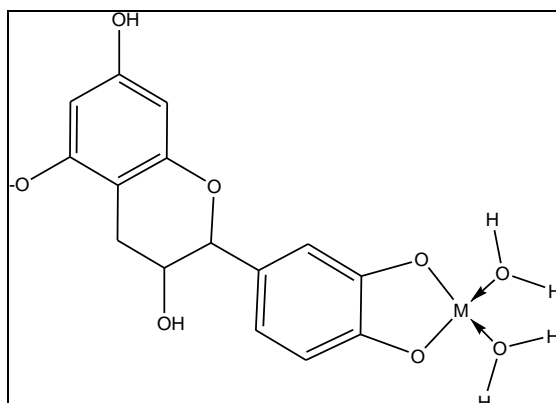


Figura 55- Proposta de estrutura da espécie CATMH.

A Figura 56 apresenta a proposta para a espécie totalmente desprotonada CATM para M=Zn(II) e Cd(II).

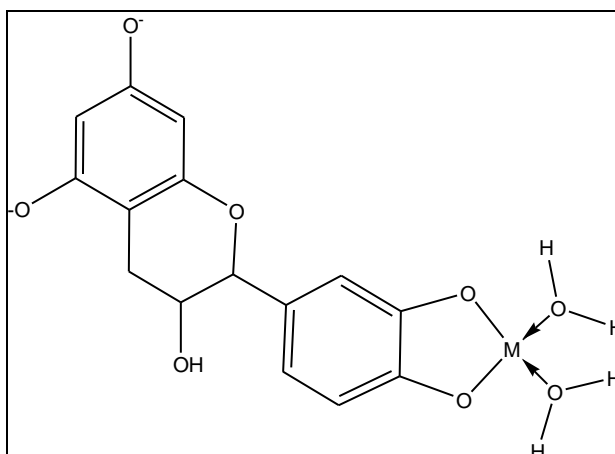


Figura 56- Proposta de estrutura da espécie CATM.

A Figura 57 apresenta a proposta para a espécie CAT_2MH para $\text{M}=\text{Zn(II)}$.

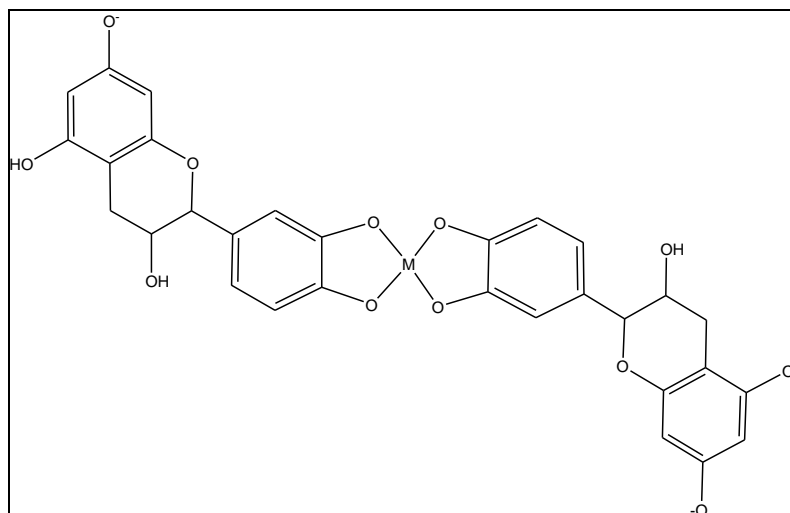


Figura 57- Proposta de estrutura da espécie CAT_2MH .

Como as técnicas experimentais utilizadas não são capazes de elucidação estrutural dos complexos, há a necessidade do suporte da modelagem molecular para se verificar a viabilidade das estruturas propostas.

6 Resultados e discussão – ETAPA II

Os resultados obtidos na ETAPA II, conforme Figura 7, são descritos neste capítulo.

Na remediação por complexação os ensaios experimentais mostraram que a adição do tanino em água deve ser feita lentamente e em pequenas porções e sob agitação constante para que o material não forme uma camada viscosa no recipiente, Figura 58 (a). A preparação de solução aquosa prévia também não é possível, pois se observou a formação de fungos, após 48 horas, Figura 58 (b).

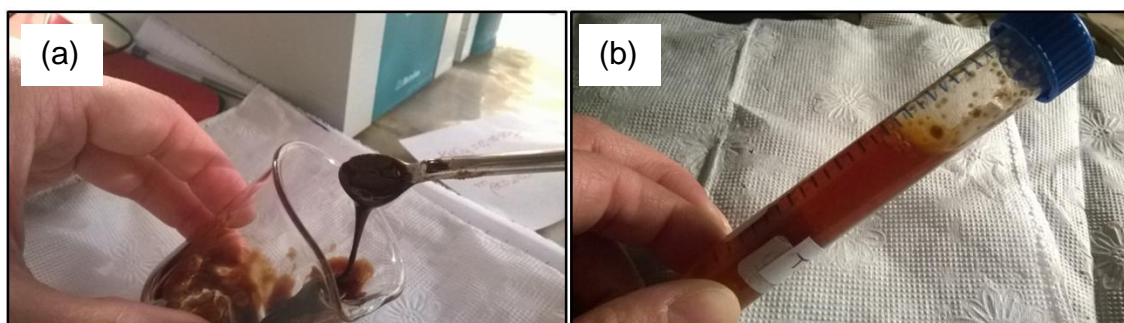


Figura 58-(a) Formação de produto viscoso de tanino. (b) Formação de fungos em solução de tanino.

6.1 Parte sólida

Estudos mostram que a precipitação dos complexos de Zn(II) com taninos tem baixo rendimento quando comparada com outros metais. O rendimento de material precipitado não ultrapassou 20% para solução de 0,025 mol/L de Zn(II) com adição de tanino variando de 1 a 20 g/L (MCDONALD *et al.*, 1996) e 10% em solução de 0,1 mol/L do íon com 6,8 g/L de tanino (LIANG *et al.* 2008).

A razão ótima entre tanino e metal é fator determinante para obtenção de maior rendimento de precipitação (MCDONALD *et al.*, 1996).

A precipitação dos complexos em pHs mais elevados foi mais produtiva do que nos pHs ácidos. A formação de semiquinonas, como mostrado nos espectros de UV-Vis, forma complexos neutros que são insolúveis em todos os solventes comuns e na água (MCDONALD *et al.*, 1996).

6.1.1 MEV com EDS - tanino

Na Tabela 9 são apresentadas as porcentagens atômicas de cada elemento detectado na superfície de dois pontos selecionados, e o APÊNDICE D mostra os espectros de EDS do tanino comercial e o APÊNDICE I apresenta as micrografias.

Tabela 9 - Porcentagem atômica EDS.

Tanino				
	PONTO 1		PONTO 2	
Elementos	% atômica	Erro	% atômica	Erro
C	55,58	+/-2,22	55,58	+/-2,22
O	28,71	+/-2,58	28,71	+/-2,58
Cl	2,34	+/-0,20	2,34	+/-0,20
K	13,37	+/-0,14	13,37	+/-0,14
Total	100		100	

No espectro, são detectados picos de maior intensidade característicos de carbono, oxigênio e potássio e picos de baixa intensidade associados ao cloro. Estes picos correspondem aos elementos presentes no tanino comercial. Pela Tabela 9, onde o percentual atômico de carbono e oxigênio corresponde a uma porcentagem acima de 80%, sendo o cloro e o potássio possíveis contaminantes.

6.1.2 MEV com EDS – tanino e metais

Os espectros de EDS da parte sólida obtida nas extrações 4,5 e 6 estão no APÊNDICE E,F,G,H e as Tabela 10, Tabela 11 e Tabela 12 apresentam as porcentagens atômicas de cada elemento detectado na superfície nos pHs 4, 7 e 10.

As micrografias estão apresentadas no APÊNDICE I.

O ensaio de EDS com o Zn(II), Tabela 11, mostrou a presença do metal em todos os pHs e com Cd(II) mostrou a presença na superfície apenas na remediação realizado em pH 7, Tabela 12, devido a alta solubilidade e estabilidade dos complexos em solução aquosa e a baixa concentração de Cd(II). As análises de MEV com EDS da solução concentrada de Cd(II), Tabela 10, mostraram a presença do metal em todos os pHs.

Tabela 10 – Porcentagem atômica do sólido da remediação 4 nos pHs 4,7 e 10, nos ensaios de EDS.

(a) Tanino + Cd(II) pH 4		
Elementos	% atômica	Erro
C	54,83	+/- 2,66
O	34,74	+/- 1,35
Cl	5,86	+/- 0,13
Cd	4,57	+/- 0,14
Total	100	

(b) Tanino + Cd(II) pH 7		
Elementos	% atômica	Erro
C	43,26	+/- 1,89
O	39,51	+/- 0,89
Cl	9,14	+/- 0,17
Cd	8,09	+/- 0,20
Total	100	

(c) Tanino + Cd(II) pH 10		
Elementos	% atômica	Erro
C	31,35	+/- 2,79
O	33,84	+/- 2,69
Cl	15,68	+/- 0,33
Cd	19,12	+/- 0,41
Total	100	

Tabela 11 - Porcentagem atômica do sólido da remediação 5 nos pHs 4,7 e 10, nos ensaios de EDS.

(a) Tanino + Zn(II) pH 4		
Elementos	% atômica	Erro
C	84,14	+/- 3,07
O	13,92	+/- 0,81
Al	0,7	+/- 0,04
Si	0,27	+/- 0,02
Cl	0,09	+/- 0,02
K	0,34	+/- 0,02
Ca	0,13	+/- 0,02
Cu	0,23	+/- 0,04
Zn	0,18	+/- 0,06
Total	100	

(b) Tanino + Zn(II) pH 7		
Elementos	% atômica	Erro
C	87,04	+/- 1,15
O	12,29	+/- 0,94
K	0,24	+/- 0,02
Ca	0,07	+/- 0,02
Cu	0,2	+/- 0,04
Zn	0,15	+/- 0,06
Total	100	

(c) Tanino + Zn(II) pH 10		
Elementos	% atômica	Erro
C	82,51	+/- 2,34
O	16,73	+/- 0,60
Cl	0,15	+/- 0,01
K	0,4	+/- 0,03
Ca	0,06	+/- 0,01
Zn	0,14	+/- 0,04
Total	100	

Tabela 12 - Porcentagem atômica do sólido da remediação 6 nos pHs 4,7 e 10, nos ensaios de EDS.

(a) Tanino + Cd(II) pH 4		
Elementos	% atômica	Erro
C K	79,91	+/- 3,79
O K	16,24	+/- 1,06
Al K	0,55	+/- 0,05
Si K	0,42	+/- 0,03
Cl K	0,15	+/- 0,03
K K	0,54	+/- 0,03
Ca K	2,2	+/- 0,08
Total	100	

(b) Tanino + Cd(II) pH 7		
Elementos	% atômica	Erro
C K	83,7	+/- 2,58
O K	15,02	+/- 0,71
Al K	0,15	+/- 0,02
Cl K	0,24	+/- 0,02
K K	0,34	+/- 0,04
Ca K	0,54	+/- 0,02
Cd L	0,02	+/- 0,02
Total	100	

(c) Tanino + Cd (II) pH 10		
Elementos	% atômica	Erro
C K	85,51	+/- 3,39
O K	10,97	+/- 0,44
Al K	1,24	+/- 0,04
Si K	0,18	+/- 0,02
S K	0,12	+/- 0,02
Cl K	0,24	+/- 0,02
K K	0,35	+/- 0,02
Cu K	1,39	+/- 0,10
Total	100	

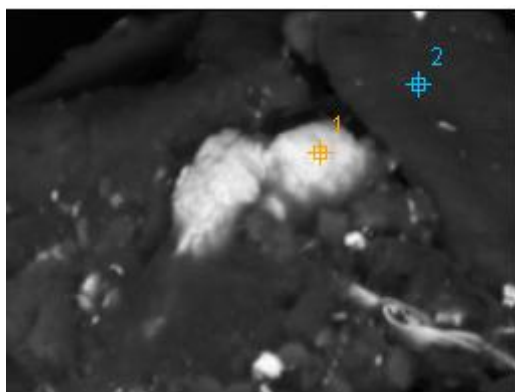


Figura 59 – Micrografia do sólido obtido da remediação de tanino com Cd(II) na concentração de 20 ppm, magnificação 30 vezes.

Para a amostra de Cd(II) no pH 10, remediação 6, foi realizada análise pontual mostrando que a maioria dos pontos mais claros encontrados é composta por outros contaminantes metálicos, conforme ensaio de EDS da Tabela 13. Os dois pontos aleatórios selecionados são mostrados na Figura 59.

Tabela 13 - Porcentagem atômica de dois pontos aleatórios do sólido da remediação 6 no pH 10.

Tanino + Cd(II) pH 10				
	PONTO 1		PONTO 2	
Elementos	% atômica	Erro	% atômica	Erro
C	-	-	85,39	+/-5,50
O	-	-	11,48	+/-0,71
Al	11,18	+/-0,41	0,86	+/-0,05
Si	-	-	0,1	+/-0,02
S	-	-	0,37	+/-0,03
Cl	1,5	+/-0,27	0,49	+/-0,05
K	-	-	0,29	+/-0,02
Cu	87,22	+/-2,02	1	+/-0,15
Cd	0,1	+/-0,24	0,02	+/-0,02
Total	100		100	

As micrografias obtidas pelo ensaio de MEV mostram que o material sólido é distinto do tanino puro, possui aparência de material rígido, redução da porosidade e formação de partículas maiores, apresentando características similares as encontradas em taninos modificados (Sánchez-Martín *et al.*, 2011), como é possível observar comparando-se as micrografias da Figura 60 com magnificação de 200 vezes e as micrografias da Figura 61 com magnificação de 3000 vezes.

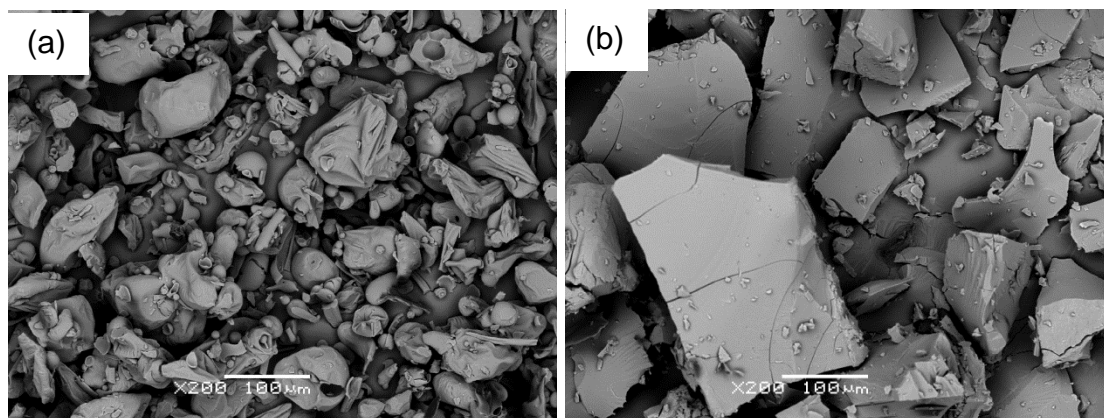


Figura 60 – (a) Micrografia do tanino puro com magnificação de 200 vezes. (b) Micrografia do sólido obtido da remediação 4 com Cd(II) na concentração de 23.805 ppm, pH 8.

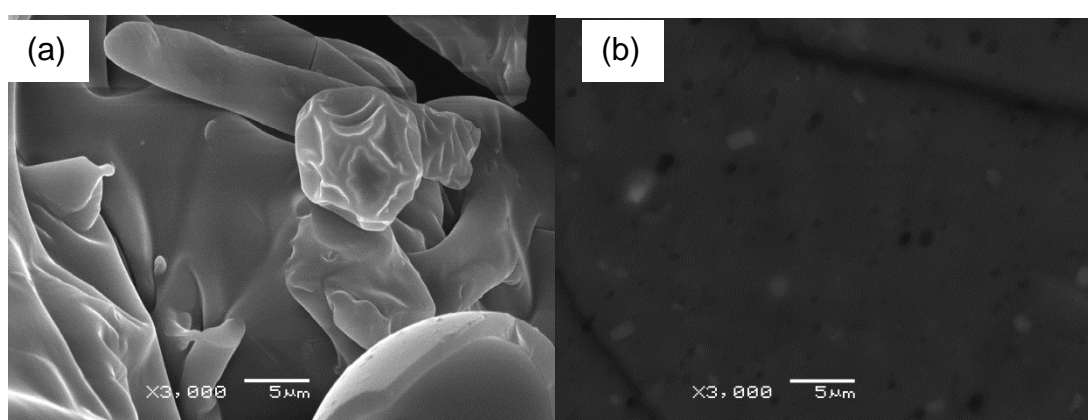


Figura 61- – (a) Micrografia do tanino puro com magnificação de 3000 vezes. (b) Micrografia do sólido obtido da remediação 5 com Zn(II) na concentração de 200 ppm, pH 7.

As micrografias obtidas pelo ensaio de MEV, para a solução concentrada de Cd(II), mostram no pH 10 diversos pontos arredondados que podem ser um indicativo da precipitação do cádmio na forma de hidróxidos.

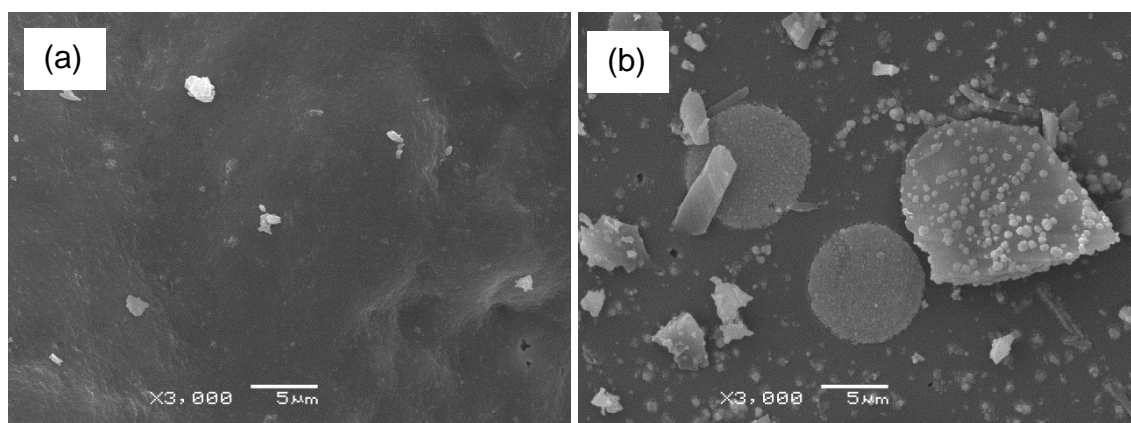


Figura 62 - (a) Micrografia do sólido obtido da remediação 4 com Cd(II), pH 7. (b) Micrografia do sólido obtido da remediação 4 com Cd(II), pH 10.

6.1.3 Espectroscopia na região do infravermelho - tanino

O espectro qualitativo na região do infravermelho indica os principais grupos funcionais presentes no tanino, Figura 63. O pico largo e intenso entre 3402 e 3205 cm^{-1} foi atribuído ao estiramento do grupo OH, devido as pontes de hidrogênio inter e intramolecular do composto.

Os taninos hidrolisáveis e condensáveis apresentam as seguintes bandas: 1615-1606 cm^{-1} e 1452-1446 cm^{-1} atribuídas às vibrações de estiramento do anel aromático, 1211-1196 cm^{-1} e 1043-1030 cm^{-1} atribuídas as vibrações de estiramento da ligação C-O e 1518-1507 cm^{-1} devido à vibração do esqueleto dos anéis aromáticos. As bandas características dos taninos condensáveis são 1288-1283 cm^{-1} , 1160-1155 cm^{-1} , 1116 - 1110 cm^{-1} , 976 cm^{-1} e 844-842 cm^{-1} (FALCÃO; ARAÚJO, 2012).

A Tabela 14 apresenta as bandas apresentadas pela referência e as bandas encontradas no tanino comercial.

Tabela 14 - Bandas do tanino comercial.

Bandas de referência	Principais bandas vibracionais (cm^{-1})
Taninos condensáveis e hidrolisáveis	Tanino comercial
1615-1606	1614
1518-1507	1506
1452-1446	1454
1211-1196	1203
1043-1030	1029
Taninos condensáveis	Tanino comercial
1288-1282	1286
1116-1110	1112
976	973
844-842	842

As bandas entre 1288-1283 cm^{-1} indica uma característica para os taninos do grupo dos flavonóides. Estas bandas podem ser atribuídas as ligações C-O pelas vibrações de alongamento assimétricas resultante da estrutura em anel de derivados de pirano desta classe de taninos (FERNANDEZ, 2007).

Os resultados indicam que as hidroxilas estão presentes e podem funcionar como doadores de prótons e formar complexos.

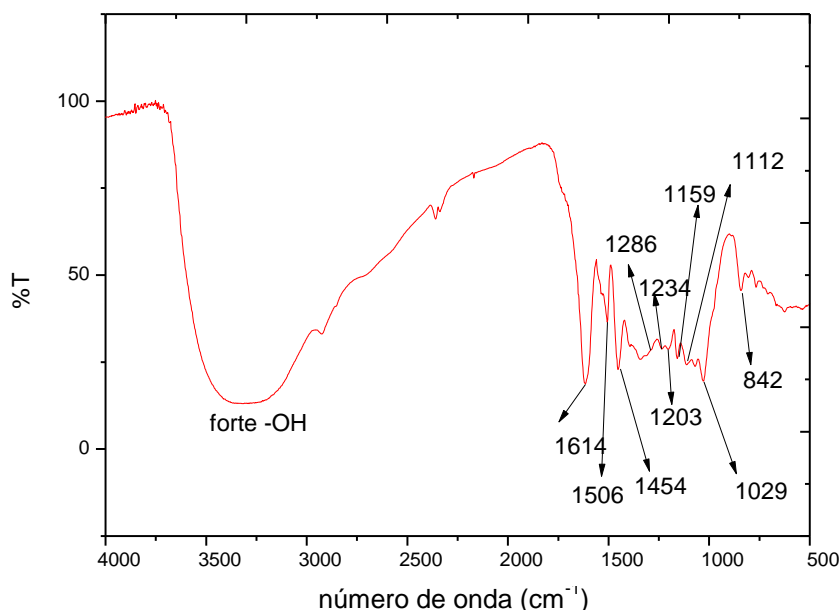


Figura 63- Espectro na região do infravermelho.

6.1.4 Espectroscopia na região do infravermelho – tanino e metais

O material sólido obtido da remediação com 5g/L de tanino e solução de Zn(II) de 200 ppm e 100 ppm foram analisados, os espectros completos entre 4000 cm^{-1} e 500 cm^{-1} estão no APÊNDICE J.

A Figura 64, mostra o conjunto de espectros dos sólidos nos pHs 5,6,7,8,9 e 10 e do tanino puro para comparação, na faixa de 2000 cm^{-1} até 600 cm^{-1} . Analisando todos os pHs, observa-se a banda intensa em 1384 cm^{-1} que pode ser atribuída ao íon NO_3^- (STUART, 2004), proveniente do sal de zinco, a medida que o pH aumenta a intensidade diminui. Os espectros de infravermelho apresentam diferenças com relação ao tanino puro a partir do pH 7.

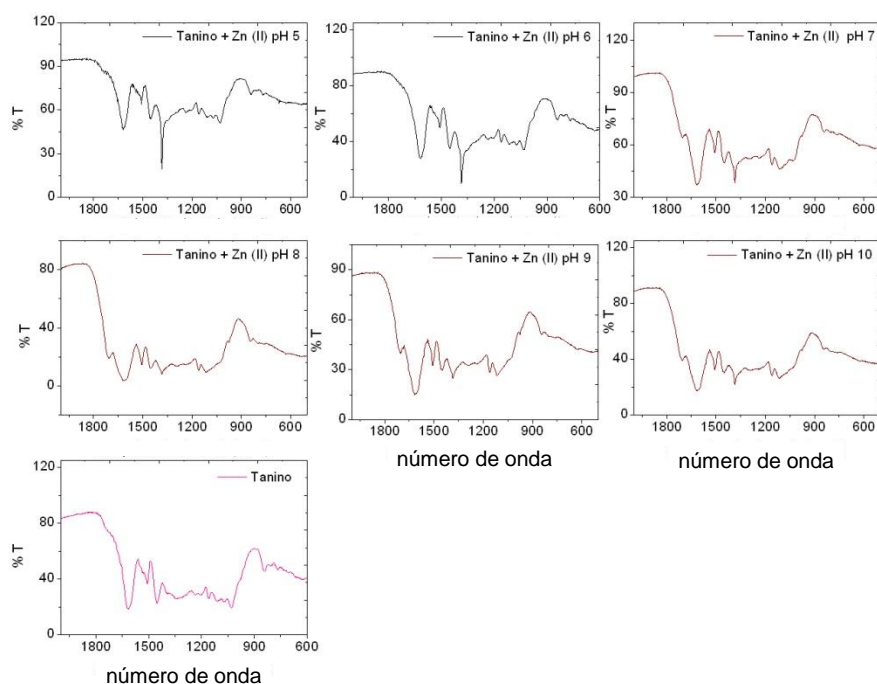


Figura 64 - Conjunto de espectros na região do infravermelho.

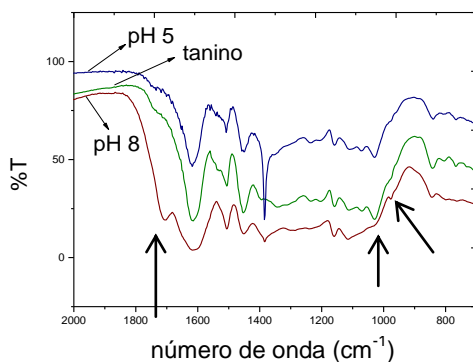


Figura 65-Espectroscopia na região do infravermelho de 2000 cm^{-1} a 700 cm^{-1} .

O surgimento de uma nova banda de C=O em 1706 cm^{-1} e redução da banda C-O em 1029 cm^{-1} , que são observados a partir do pH 7, são evidências que ocorre a oxidação do tanino (BARRETO, 2007). Os produtos de oxidação, semiquinona e quinonas, também são capazes de se coordenarem com cátions, entretanto a afinidade se reduz (HIDER *et al.*, 2001).

A Figura 65 mostra em detalhes os espectros do tanino puro e dos sólidos nos pHs 5 e 8, sendo as alterações indicadas pelas setas.

Também observa-se que a partir do pH 7, o ombro em 973 cm^{-1} no tanino puro, nos complexos se desloca e aumenta a intensidade para 976 cm^{-1} , complexos formados por semiquinonas apresentaram bandas estiramento na mesma região que podem ser atribuídas a estiramentos $\nu\text{CC}+\nu\text{CO}$, devido a complexação (BARRETO *et al.*, 2008).

6.2 Fração líquida

O sobrenadante apresenta material solúvel e coloração marrom/amarelada, Figura 66, em todos os ensaios realizados e em toda a faixa de pH estudado.



Figura 66 – Sobrenadante com coloração marrom/amarelada. Fonte: autora.

Inicialmente foi utilizado papel filtro qualitativo para efetuar a separação, sem resultados satisfatórios, o filtro quantitativo foi então testado. O filtro quantitativo foi eficiente para separar soluções concentradas dos íons metálicos a partir do pH 8.

Quanto mais diluída a solução menor foi a quantidade de material retido no papel filtro quantitativo.

As soluções diluídas foram mantidas em repouso até que se observasse material precipitado. O sobrenadante foi retirado do recipiente e uma parte de líquido com os sólidos foi colocada na estufa, $T=40\text{ }^{\circ}\text{C}$, para a evaporação da água.

A centrifugação em 6.000 rpm também foi testada para as soluções dos ensaios experimentos com 50g/L de tanino, e sobrenadante continuou com coloração.

6.2.1 Espectroscopia de absorção atômica de soluções metálicas sem tanino

O efeito da variação do pH na precipitação dos íons metálicos na forma de hidróxidos foi estudado em soluções de Zn(II) de 200 ppm e Cd(II) de 20 ppm.

A redução da concentração pela formação de hidróxidos de Zn(II) acima de pH 8 é de praticamente 100%, Figura 67 .

A redução da concentração pela formação de hidróxidos de Cd(II) em de pH 9 é de 55% e em pH 10 alcança 100%, Figura 68.

Portanto na concentração de 200 ppm de Zn(II) para pHs maiores ou iguais a oito e para solução de 20 ppm de Cd(II) para pHs maiores ou iguais a dez, não é necessária a utilização de tanino, pois ocorre a precipitação dos íons.

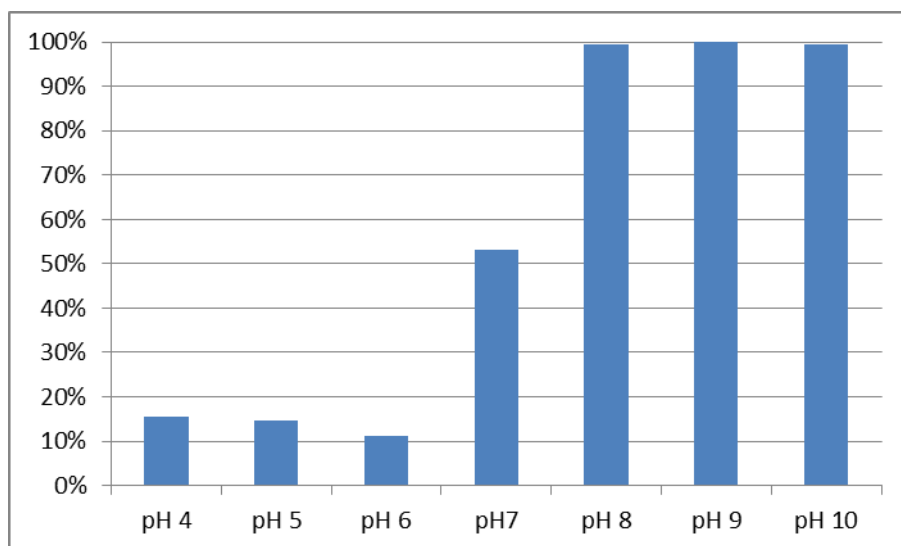


Figura 67 - Redução da concentração de Zn(II) com o pH.

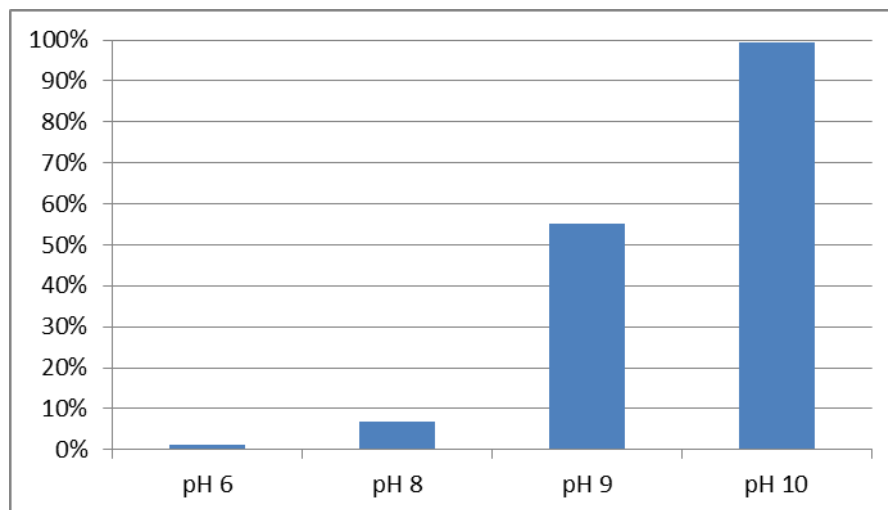


Figura 68- Redução da concentração de Cd(II) com o pH.

6.2.2 Tanino com Zn(II) e Cd(II)

Testes iniciais foram realizados com soluções concentradas de Zn(II) de 13.040 ppm, remediação 1, Figura 69, e Cd(II) de 23805 ppm, remediação 4, Figura 70, com adição de 5 g/L de tanino, a fim de buscar a razão ótima tanino/metálico.

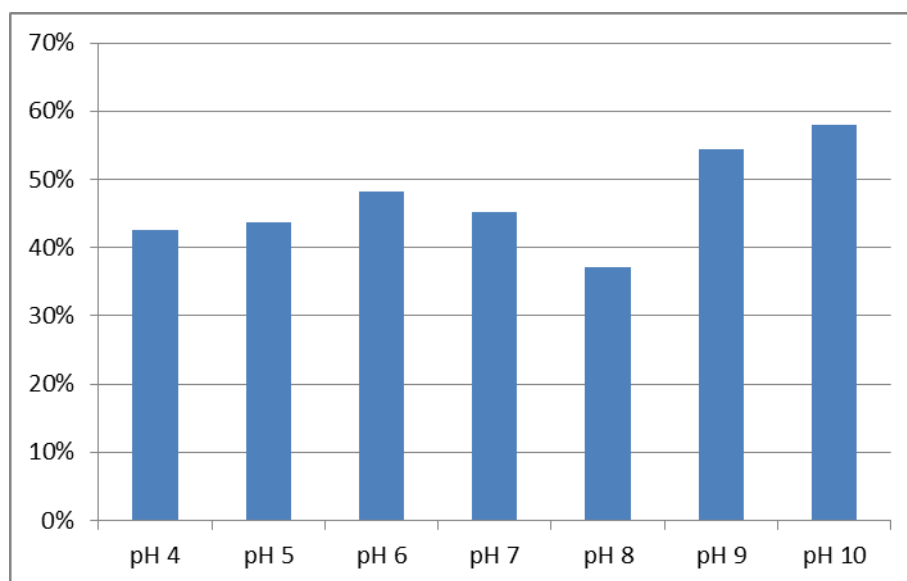


Figura 69 - Redução da concentração de Zn(II) (13040 ppm) com o pH com 5 g/L tanino.

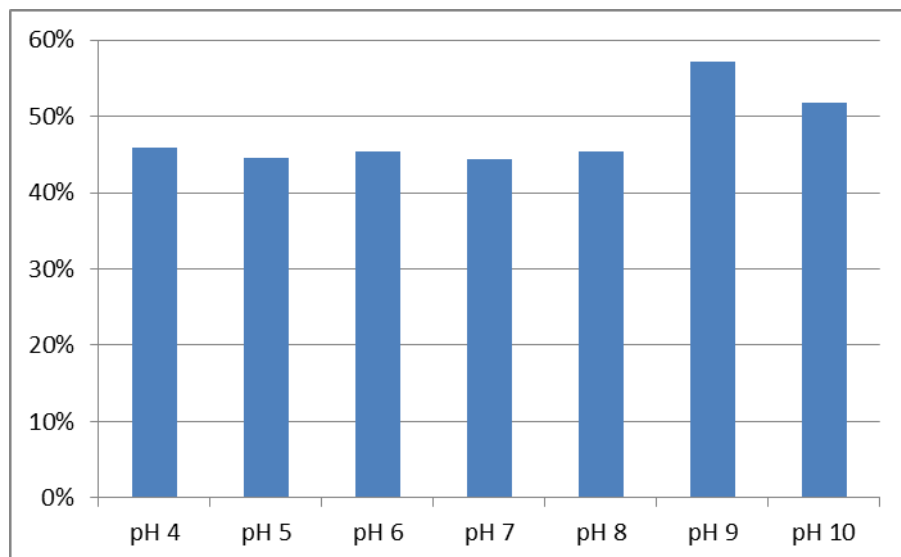


Figura 70 - Redução da concentração de Cd(II) (23805 ppm) com o pH com 5 g/L tanino.

A redução da concentração foi similar para os dois metais, não ultrapassando 60% de redução nem nos pHs em que ocorre a formação dos hidróxidos.

As remediações 2 e 3 foram realizadas mantendo-se a concentração de tanino em 5 g/L e reduzindo a concentração de Zn(II) para 100 ppm, remediação 2, Figura 71, e 200 ppm, remediação 3, Figura 72

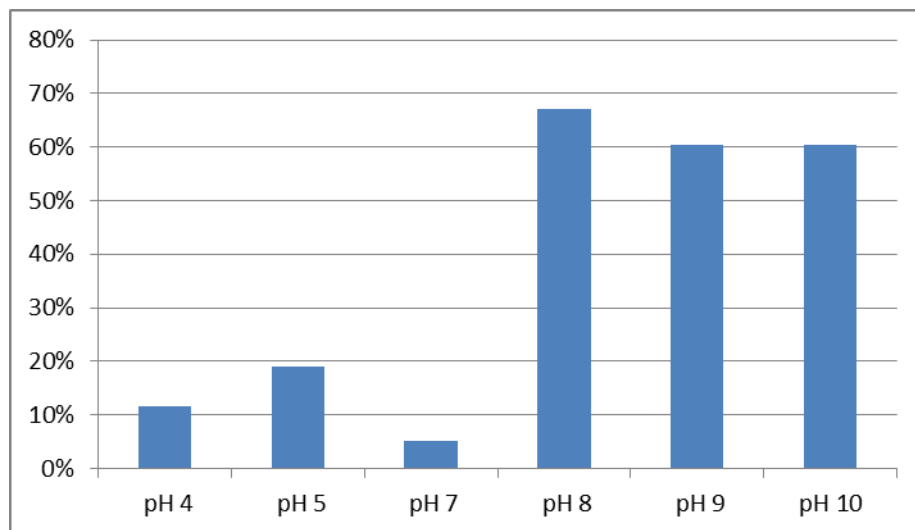


Figura 71 - Redução da concentração de Zn(II) (100 ppm) com o pH com 5 g/L de tanino

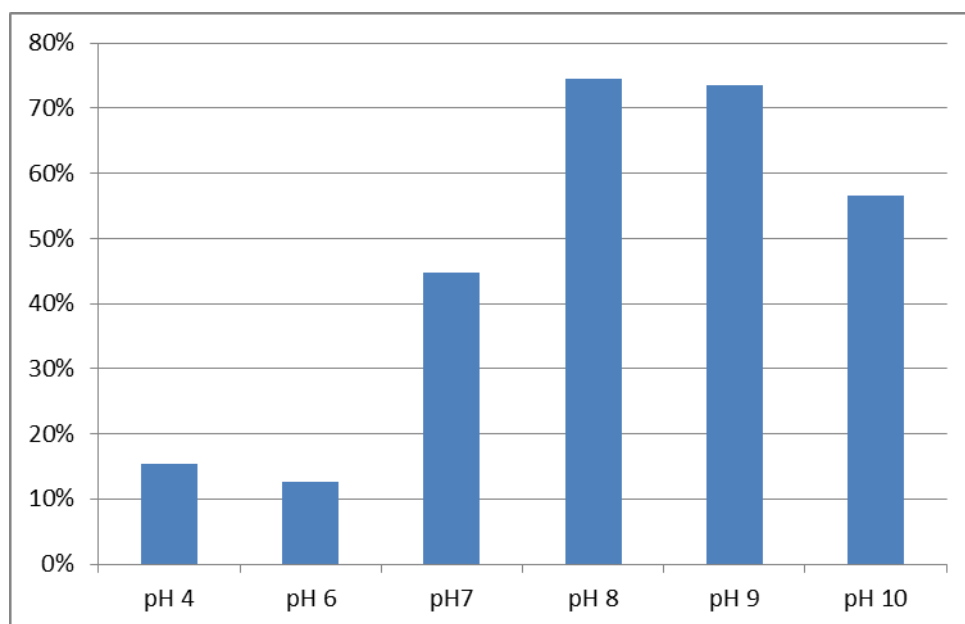


Figura 72- Redução da concentração de Zn(II) (200 ppm) com o pH com 5 g/L de tanino.

A porcentagem de redução nos pHs ácidos diminuiu e houve aumento da redução nos pHs básicos, o comportamento se repetiu nos pHs 8, 9 e 10 não ocorrendo a remoção 100% do metal, como era esperado devido a formação dos hidróxidos.

Quando a concentração de taninos foi aumentada em dez vezes, 50 g/L, as leituras da análise apresentaram resultados de concentração acima dos valores iniciais, acarretando em valores negativos da redução da concentração, gráficos são apresentados no APÊNDICE K.

Após investigação chegou-se à conclusão que o material solúvel contendo polifenóis interfere nos resultados da EAA, pois a amostra não é distribuída uniformemente durante a análise e consequentemente a leitura torna-se instável, além disso, a chama é capaz de quebrar os complexos e detectar o metal complexado (NGUYEN *et al.*, 2004), comprometendo os resultados.

7 Trabalhos futuros

Durante a realização do trabalho foram detectadas limitações e dificuldades em precipitar os complexos formados, sendo assim conclui-se que há a necessidade de desenvolver mais experimentos para coleta de dados.

Dentre as etapas futuras estão:

- Realização da análise de termogravimetria – calorimetria diferencial de varredura (TG-DSC) nos complexos em estado sólido;
- Realização dos ensaios de EAA com filtração prévia do sobrenadante utilizando filtro de 0,45 μm ;
- Efetuar novas extrações para encontrar a razão ótima tanino/metalo;
- Testar o material com água de rio contaminada artificialmente;
- Estudar a incorporação do sólido complexado em resinas de painéis de madeira;
- Estudar a viabilidade econômica do material na remediação de efluentes;
- Realização de cálculos de minimização de energia das estruturas dos complexos propostos.

8 Conclusões

Os estudos em solução aquosa mostraram que os complexos formados entre taninos e Zn(II) e Cd(II) são estáveis e solúveis em solução aquosa. Os diagramas de especiação mostraram que ocorre complexação em toda faixa de pH estudado e que o pH influencia a espécie formada.

O composto modelo de tanino hidrolisável, ácido gálico, apresentou log K para a espécie LM, maiores para os dois metais, sugerindo que taninos com maior porcentagem de taninos hidrolisáveis podem ser mais eficientes no tratamento de efluentes nos pHs onde a espécie LM se forma preferencialmente.

A espectroscopia na região do UV-Vis comprovou os resultados da especiação através das alterações dos espectros, indicando a coordenação dos íons metálicos.

Os espectros na região do UV-Vis e infravermelho apontaram que a oxidação do tanino gera semiquinonas e quinonas, que podem afetar o processo de complexação, mas também são capazes de formar complexos.

A utilização do tanino para tratamento de efluentes contendo Zn(II) e Cd(II) é recomendada para pHs iniciais abaixo de 8 para efluentes com predominância de Zn(II) e pHs iniciais abaixo de 10 para efluentes contendo Cd(II). Acima desses pHs ocorre a precipitação dos metais como hidróxido e não seria possível obter os complexos de tanino com os metais.

Recomenda-se que a utilização dos taninos seja efetuada após a etapa de pré-tratamento, a fim de reduzir a interferência de outros poluentes e garantir a presença dos íons metálicos e sua complexação com os taninos. Haverá ainda a necessidade de uma segunda etapa para se precipitar estes complexos, devido a sua alta solubilidade.

A aplicação comercial destes biopolímeros é promissora, entretanto exige condições controladas uma vez que têm alta solubilidade em água, além das questões relacionadas ao seu isolamento e estabilização no estado sólido. Porém esta solubilidade dos complexos formados, é altamente vantajosa em se recuperar apenas os complexos, que é o material de interesse.

A partir do material complexado recuperado pretende-se estudar a viabilidade de incorporação do mesmo em resinas para produção de painéis de madeira.

9 Referências

ALBERTINI, S. *et al.* Utilização de serragem e bagaço de cana-de-açúcar para adsorção de cádmio. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**. 27,1, 113-118, 2007.

ALDERIGHI, L.; GANS, P.; IENCO, A.; PETERS, D.; SABATINI, A.; VACCA, A. **Coord. Chem. Rev.** 1999, 184, 311.

AYERS, P.W. An elementary derivation of the hard/soft-acid/base principle. **The Journal of Chemical Physics**, 122, 141102, 2005.

BADOT, P.M., CRINI, G. (eds.). **Sorption processes and pollution. Conventiional and non-conventiional sorbents for pollutant removal from wastewaters**. França: Presses universitaires de Franche-Comté, 2010.

BAES, Jr., C.F., Mesmer, R.E. **The Hydrolysis of Cations**, N.Y., Wiley & Sons, 1976.

BARRETO, W.J. *et al.* Preparation, UV–vis, IR, EPR and resonance Raman study of Fe, Ni, Co and Zn dioxolene complexes. **Spectrochimica Acta Part A**, 68, 612–618, 2007.

BARRETO, W.J. *et al.* Raman, IR, UV–vis and EPR characterization of two copper dioxolene complexes derived from L-dopa and dopamine. **Spectrochimica Acta Part A**, 71, 1419–1424, 2008.

BATTESTIN, V. *et al.* **Alim. Nutr.**, 15,1,63-72, 2004.

BUKHARI, S.B. *et al.* Synthesis, characterization and antioxidant activity copper– quercetin complex. **Spectrochimica Acta Part A**, 71,1901–1906, 2009.

CETESB. Ficha de informação toxicológica cádmio. São Paulo: 2012. Disponível

em:<<http://www.cetesb.sp.gov.br/userfiles/file/laboratorios/fit/cadmio.pdf>>.

Acesso em: 08 nov.2013.

CETESB. Ficha de informação toxicológica zinco. São Paulo: 2012. Disponível em:<<http://www.cetesb.sp.gov.br/userfiles/file/laboratorios/fit/Zinco.pdf>>. Acesso em: 08 nov.2013.

CONAMA - Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução nº 430/11. Dispõe sobre condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução nº 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente - CONAMA. Brasília, SEMA, 2011.

FALCÃO, L; ARAÚJO, M.E. M.. Tannins characterization in historic leathers by complementary analytical techniques ATR-FTIR, UV and chemical tests. **Journal of Cultural Heritage**, 2012.

FAZARY, A.E., *et al.* Complex Formation Between Ferric(III), Chromium(III), and Cupric(II) Metal Ions and (O,N) and (O,O) Donor Ligands with Biological Relevance in Aqueous Solution. **J. Solution Chem.** 40,1965–1986, 2011.

FERNANDEZ, K., *et al.* Comparative study of wine tannin classification using Fourier Transform Mid-Infrared spectrometry and sensory analysis. **Applied Spectroscopy**, 61(11), 1163-1167, 2007.

FINK, D.W.; STONG, J.D. The electronic spectral properties of gallic acid. **Spectrochimica Acta**, 38A, 12, 1295-1298, 1982.

FLORA, S.J.S.; PACHAURI, V. Chelation in Metal Intoxication . **Int. J. Environ. Res. Public Health**, 7, 2745-2788, 2010.

FRANCO, A.P., MERCÊ, A.L.R. Complexes of carboxymethylcellulose in water. 1: Cu^{2+} , VO^{2+} and Mo^{6+} . **Reactive & Functional Polymers**, 66, 667–681, 2006.

FRANCO, A.P., Recio, M.A.L., Szpoganicz, B., Delgado, A.L., Felcman, J., Mercê, A.L.R. Complexes of carboxymethylcellulose in water. Part 2. Co^{2+} and Al^{3+} remediation studies of wastewaters with Co^{2+} , Al^{3+} , Cu^{2+} , VO^{2+} and Mo^{6+} . **Hydrometallurgy**, 87, 178–189, 2007.

GRIMSHAW, J. Phenolic aralkylamines, monohydric alcohols, monocarbaldehydes, monoketones and monocarboxylic acids. In: COFFEY, S., editor. **Rodd's Chemistry**, 2 ed. Amsterdã : Elsevier, 1976.

GURUNG, M., *et al.* Recovery of Au(III) by using a low cost adsorbent prepared from persimmon tannin extract. **Chemical Engineering Journal**, 174, 556-563, 2011.

GURUNG, M., Adhikari, B.B., *et al.* Persimmon tannin-based new sorption material for resource recycling and recovery of precious metals. **Chemical Engineering Journal**, 405-414, 2013.

HATZIPANAYIOTI, D.; PETROPOULEAS, P. Theoretical and experimental investigation of the semiquinone forms of protocatechuic acid. The effect of manganese. **Spectrochimica Acta Part A**, 75, 997–1007, 2010.

HERNÁNDEZ, R.B., *et al.* Chemical Equilibrium in the Complexation of First Transition Series Divalent Cations Cu^{2+} , Mn^{2+} and Zn^{2+} with Chitosan. **J. Braz. Chem. Soc.**, 18, 7, 1388-1396, 2007.

HERNÁNDEZ, R. B., Franco, A.P., Yola, O.R., López-Delgado, A. Felcman, J., Recio, M.A.L., Mercê, A.L.R. Coordination study of chitosan and Fe^{3+} . **Journal of Molecular Structure**, 877, 89–99, 2008.

HIDER, R.C. *et al.* Metal chelation of polyphenols. **Methods in Enzymology**, 35, 190-203. 2001.

HIROSE, Keiji. A Practical Guide for the Determination of Binding Constants. **Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry**, 39, 193–209, 2001.

HYNES, M. J. COINCEANAINN, M. O'. The kinetics and mechanisms of the reaction of iron(III) with gallic acid, gallic acid methyl ester and catechin. **Journal of Inorganic Biochemistry**, 85, 131 –142, 2001.

HYPERQUAD. Hyperquad Definitions and Explanations. Disponível em: <http://www.hyperquad.co.uk/documents/HQfaq.pdf>. Acesso em: 30 abr.2014.

IQBAL, M.; *et al.* FTIR spectrophotometry, kinetics and adsorption isotherms modeling, ion exchange, and EDX analysis for understanding the mechanism of Cd^{2+} and Pb^{2+} removal by mango peel waste. **Journal of Hazardous Materials**. 164, 161–171, 2009.

IUPAC. Stability Constants Database. Disponível em: <<http://www.iupac.org/index.php?id=410>>. Acesso em 07 nov.2013.

IUPAC. The IUPAC Stability Constants Database, versão 5.85.Otley, Reino Unido.

LAUS, R. *et al.* Adsorption and desorption of Cu(II), Cd(II) and Pb(II) ions using chitosan crosslinked with epichlorohydrin-triphosphate as the adsorbent. **Journal of Hazardous Materials**, 183, 233–241, 2010.

LIANG, D., Wang, J, *et al.* (2008).Behavior of tannins in germanium recovery by tannin process. **Hydrometallurgy**, 140-142.

LUO,Y.; WANG,Q. Recent development of chitosan-based polyelectrolyte complexes with natural polysaccharides for drug delivery. **International Journal of Biological Macromolecules**, 64,353– 367, 2014.

LUTHAR, Z. Polyphenol classification and tannin content of buckwheat seeds (*Fagopyrum esculentum* Moench). **Fagopyrum**, 12,36 – 42, 1992.

MANGRICH, A.S. *et al.* Química Verde no Tratamento de Águas: Uso de Coagulante Derivado de Tanino de *Acacia mearnsii*. **Revista Virtual de Química**, 6 (1), 2-15, 2014.

MARTELL, A.E. Motekaitis, R.J. **The Determination and Use of Stability Constants**, 2 ed., VCH, N.Y., 1992.

MASOUD, M.S. *et al.* Synthesis and spectroscopic characterization of gallic acid and some of its azo complexes. **Journal of Molecular Structure**, 1014, 17–25, 2012.

MATSUMURA ,T.; USUDA ,S.Applicability of insoluble tannin to treatment of waste containing americium. **J. Alloy Compd.** 271–273, 244–247, 1998.

MCDONALD, M. et al. Precipitation of Metal Ions by Plant Polyphenols: Optimal Conditions and Origin of Precipitation. **J. Agric. Food Chem.**, 44, 599-606, 1996.

MELO, R. et al. Radiolytic degradation of gallic acid and its derivatives in aqueous solution. **Journal of Hazardous Materials**, 172, 1185–1192, 2009.

MERCÊ, A.L.R. et al. Complexes of arabinogalactan of *Pereskia aculeata* and Co^{2+} , Cu^{2+} , Mn^{2+} , and Ni^{2+} , **Bioresource Technology**, 76, 29-37, 2001.

MERCÊ, A.L.R. et al. Aqueous and solid complexes of iron(III) with hyaluronic acid Potentiometric titrations and infrared spectroscopy studies. **Journal of Inorganic Biochemistry**, 89, 212–218, 2002.

MERCÊ, A.L.R.; et al. Complexing Power of Vitamin D3 Toward Various Metals. Potentiometric Studies of Vitamin D3 Complexes with Al^{+3} , Cd^{+2} , Gd^{+3} , and Pb^{+2} ions in Water–Ethanol Solution. **Journal of Solution Chemistry**, 32 12, 2003.

MEUNIER, L.; VANEY, C. **La Tannerie**. Gauthier-Villars: Paris, 1903.

MONTEIRO, J. M., ALBUQUERQUE, U. P., et al. Taninos: uma Abordagem da Química à Ecologia. **Química Nova**, 892-896, 2005.

MORISADA, S. et al. Adsorption Recovery of Rhodium(III) in Acidic Chloride Solutions by Amine-Modified Tannin Gel. **Journal of Applied Polymer Science**, 126, E34–E38, 2012.

MUSYOKA, S.M. et al. Remediation studies of trace metals in natural and treated water using surface modified biopolymer nanofibers. **Physics and Chemistry of the Earth**, 66, 45–50, 2013.

NAKANO, Y. et al. Adsorption mechanism of hexavalent chromium. **Wat. Res.** 35, 2, 496-500, 2001.

NGUYEN, K.L. et al. Determination of soluble aluminium concentration in alkaline humic water using atomic absorption spectrophotometry. **Water Research**, 38, 4039–4044, 2004.

NORDBERG, G.F., SANDSTROM, B., BECKING, G., GOYER, R.A., 2002. Essentiality and toxicity of metals. In: SARKAR, B., editor. **Heavy Metals in the Environment**. New York: Marcel Dekker, 2002.

PEARSON, R. G. Hard and soft acids and bases. **American journal of Chemical Society**, 85, 3533-3539, 1963.

PING, L. *et al.* Condensed tannins from grape pomace: Characterization by FTIR and MALDI TOF and production of environment friendly wood adhesive. **Industrial Crops and Products**, 40, 13–20, 2012.

RAMOS-TEJADA, M.M. *et al.* Investigation of alumina/(+)-catechin system properties. Part I: a study of the system by FTIR-UV-Vis spectroscopy. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, 24, 297–308, 2002.

RANDALL, J. M.; BERMAN, R. L.; GARRETT, V.; WAISS, A. C. J. Use of bark to remove heavy metal ions from waste solutions. **For. Prod. J.**, 24, 80-84, 1974.

SALMINEN, J., KARONEN, M., SINKKONEN, J. Chemical Ecology of Tannins: Recent Developments in Tannin Chemistry Reveal New Structures and Structure–Activity Patterns. **Chemistry a european journal**, 2806-2816, 2011.

SALZER, A. Nomenclature of organometallic compounds of the transition elements. **International Union of Pure and Applied Chemistry**, 71, 8, 1557-1585, 1999.

SÁNCHEZ-MARTÍN, J. *et al.* Adsorbent biopolymers from tannin extracts for water treatment. **Chemical Engineering Journal**, 168, 1241–1247, 2011.

SAKAGUCHI, T., NAKAJIMA, A. Recovery of uranium from seawater by immobilized tannin. **Sep. Sci. Tech.** 22, 1609-1623, 1987.

SENGIL, I. A., OZCAR, M. Biosorption of Cu(II) from aqueous solution by mimosa tannin gel. **Journal of Hazardous Materials**, 157, 277–285, 2008.

SIJA, É. *et al.* Hydroxypyridinecarboxylic acid derivatives influencing metal ion levels in the brain: Equilibrium complexation studies with Cu(II) and Zn(II). **Polyhedron**, 67, 481–489, 2014.

SKOOG, Douglas A. *et al.* **Fundamentos de química analítica**. São Paulo: Thomson Learning: 2006.

SOUZA, R.F.V.de; GIOVANI, W. F.. Synthesis, spectral and electrochemical properties of Al(III) and Zn(II) complexes with flavonoids. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, 61(9),1985-1990, 2005.

STATHI, P.,DELIGIANNAKIS,Y. Humic acid-inspired hybrid materials as heavy metal absorbents. **Journal of Colloid and Interface Science**, 351, 239–247, 2010.

STUART, B. **Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications**. John Wiley & Sons, Ltd., 2004.

TANAC.Tanfood.Disponível em:

<http://www.tanac.com.br/sites/default/files/CT_TANFOOD_PO_PT_0.pdf>.

Acesso em 05 nov.2013.

TANAC.Tanfood.Disponível em:

<http://www.tanac.com.br/sites/default/files/CT_PHENOTAN_AP_PT_0.pdf>.

Acesso em 27 abr.2014.

THOMAS, S., DURAND, D., CHASSENIEUX, C. e JYOTISHKUMAR, P. (eds).**Handbook of Biopolymer-Based Materials: From Blends and Composites to Gels and Complex Networks**. Weinheim (Alemanha): Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2013.

TONDI, G., PIZZI, A. Tannin-based rigid foams: characterization and modification. **Industrial Crops and Products**, 29, 2–3, 356–363, 2009.

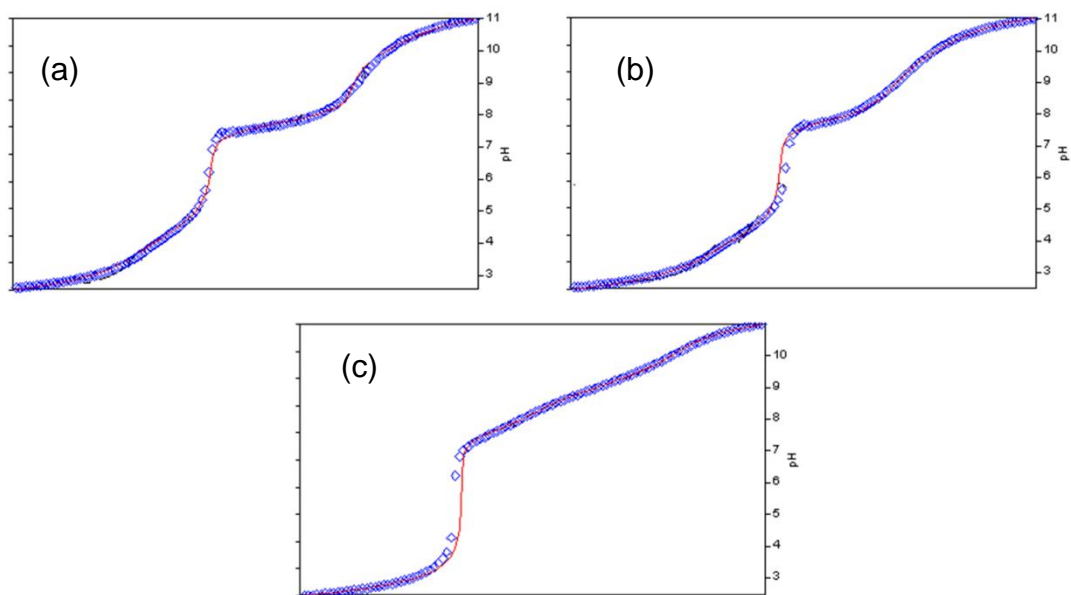
ZANARDI JR., V., TAVARES, V. M. Resolução Conama nº 430 de 13 de maio de 2011 sobre emissão de efluentes. O quê mudou? **Revista DAE**, São Paulo, n.187, p.14-17, set.2011.

ZHAN,X.M.; ZHAO, X. Mechanism of lead adsorption from aqueous solutions using an adsorbent synthesized from natural condensed tannin. **Water Res.** 37, 3905–3912, 2003.

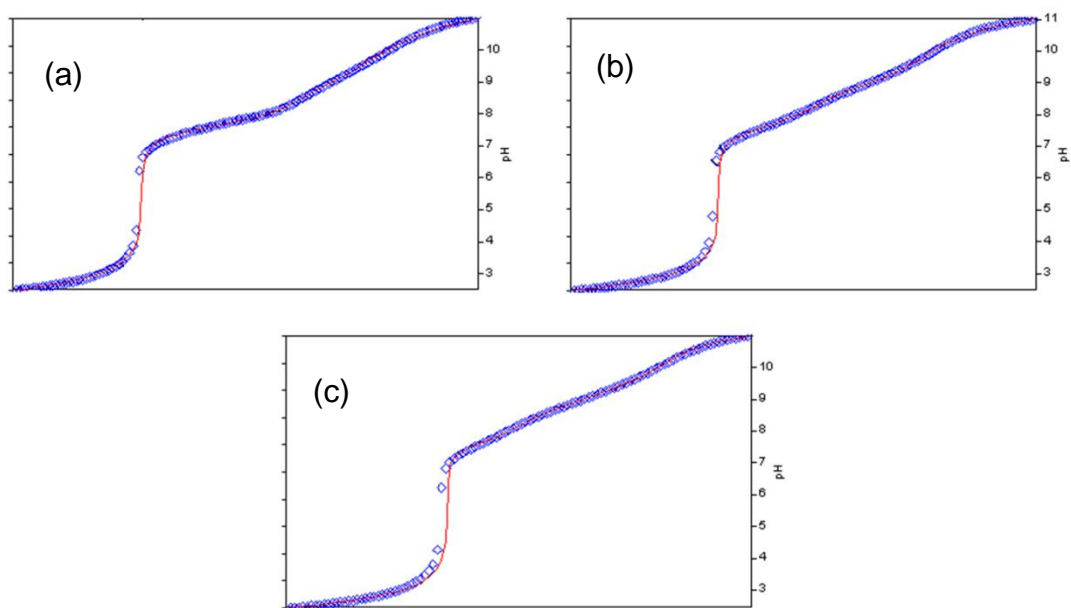
YASARAWAN, N. *et al.* Fundamental insights into conformational stability and orbital interactions of antioxidant (+)-catechin species and complexation of (+)-catechin with zinc (II) and oxovanadium(IV). **Journal of Molecular Structure**, 1047 344–357, 2013.

YURTSEVER, M., e Sengil, I. A. Biosorption of Pb(II) ions by modified quebracho tannin resin. **Journal of Hazardous Materials**, 58–64, 2009.

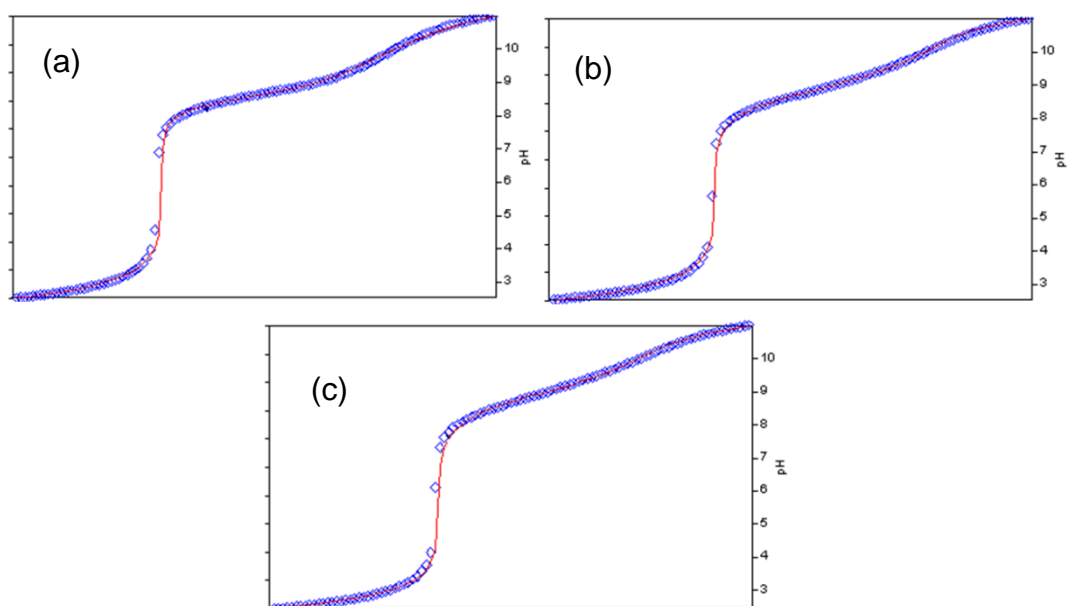
APENDICE A



Curva experimental (losangos) e curva do modelo teórico (linha contínua ao fundo) para o ácido gálico e Cd(II). (a) Proporção 1:1. (b) Proporção 2:1. (c) Proporção 3:1.

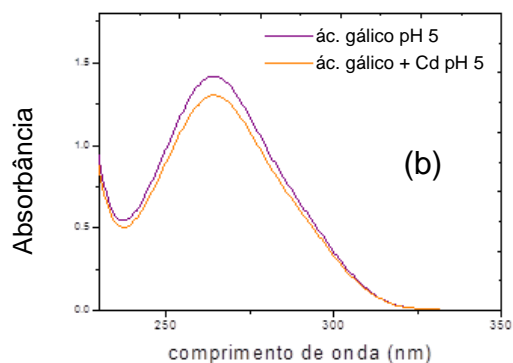
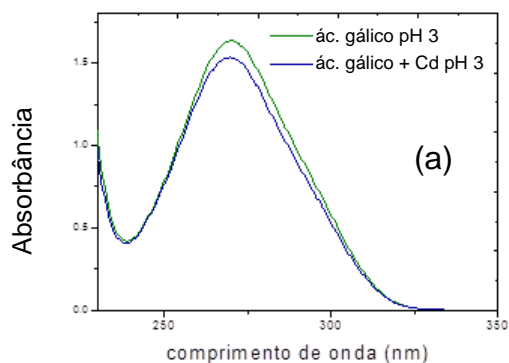


Curva experimental (losangos) e curva do modelo teórico (linha contínua ao fundo) para a catequina e Zn(II). (a) Proporção 1:1. (b) Proporção 2:1. (c) Proporção 3:1.

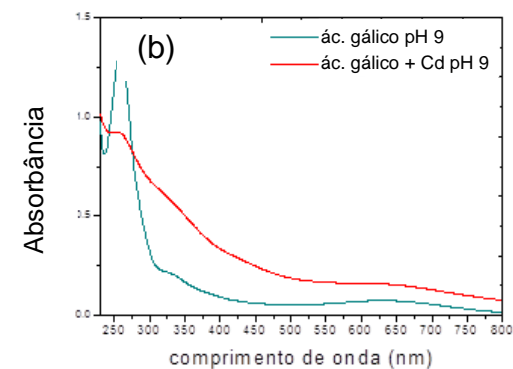
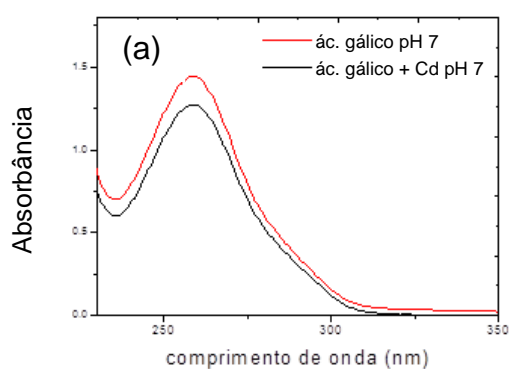


Curva experimental (losangos) e curva do modelo teórico (linha contínua ao fundo) para a catequina e Cd(II). (a) Proporção 1:1. (b) Proporção 2:1. (c) Proporção 3:1.

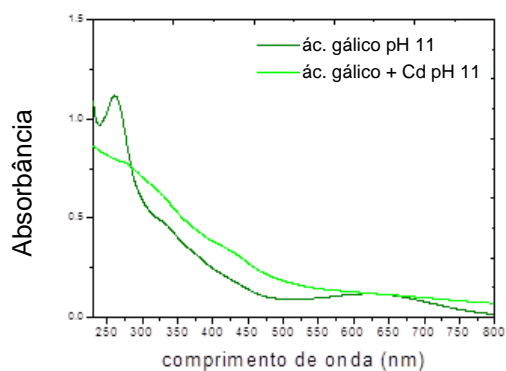
APENDICE B



(a) Comparação dos espectros na região do UV do ácido gálico puro e na presença de Cd(II) no pH 3. (b) Comparação dos espectros na região do UV do ácido gálico puro e na presença de Cd(II) no pH 5.

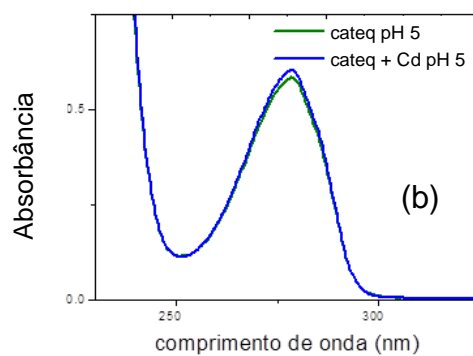
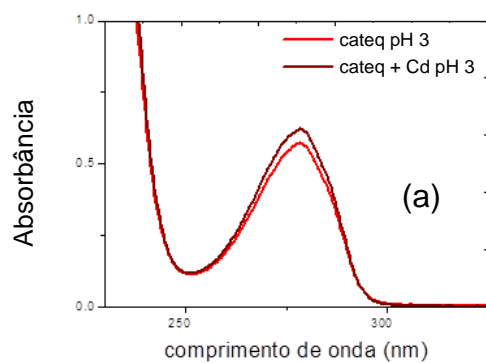


(a) Comparação dos espectros na região do UV do ácido gálico puro e na presença de Cd(II) no pH 7. (b) Comparação dos espectros na região do UV do ácido gálico puro e na presença de Cd(II) no pH 9.

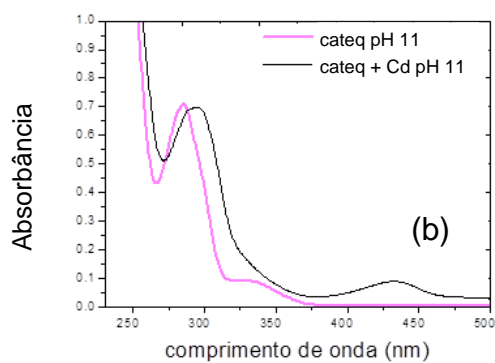
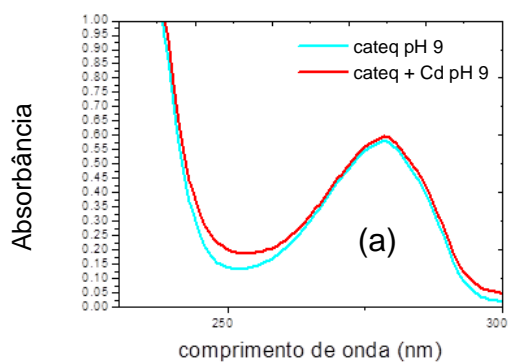


Comparação dos espectros na região do UV do ácido gálico puro e na presença de Cd(II) no pH 11.

APENDICE C

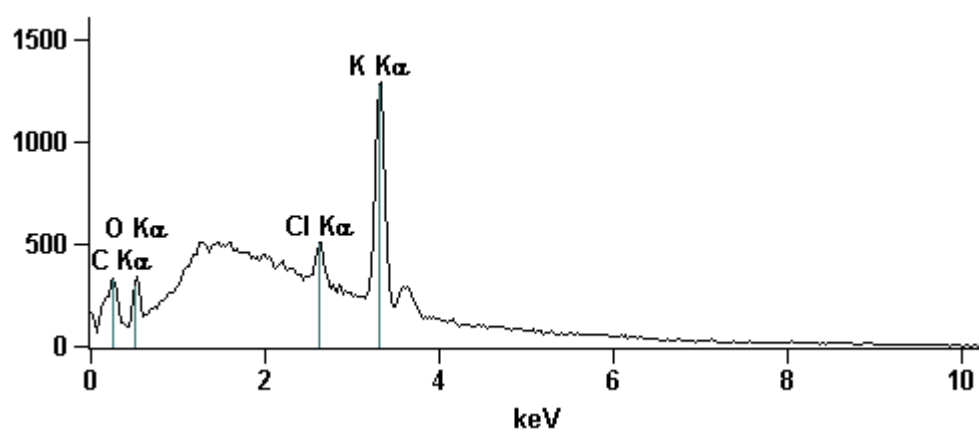


(a) Comparação dos espectros na região do UV da catequina pura e na presença de Cd(II) no pH 3.
(b) Comparação dos espectros na região do UV da catequina pura e na presença de Cd(II) no pH 5.

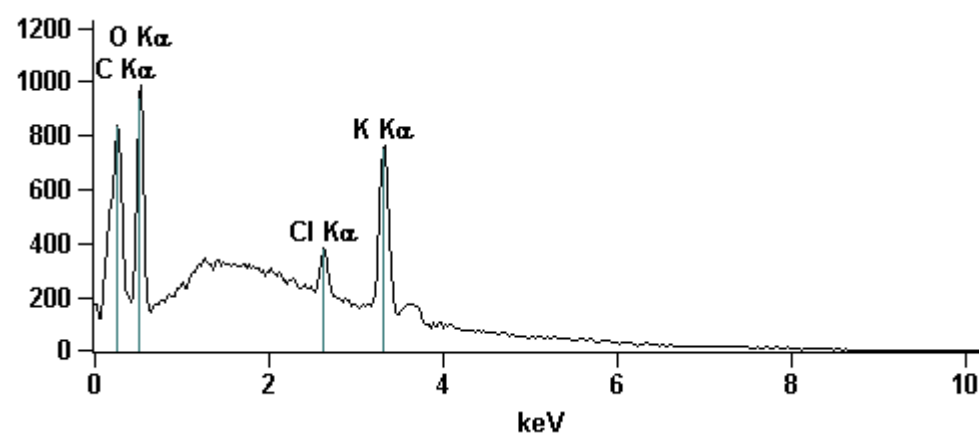


(a) Comparação dos espectros na região do UV da catequina pura e na presença de Cd(II) no pH 9.
(b) Comparação dos espectros na região do UV da catequina pura e na presença de Cd(II) no pH 11.

APENDICE D

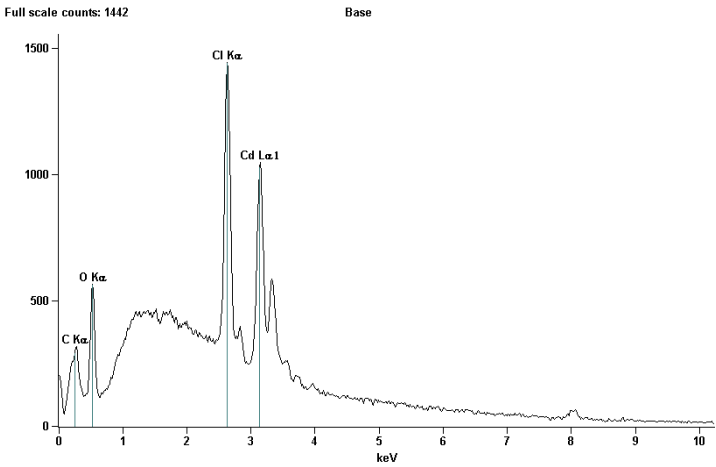


Espectros de EDS do tanino comercial.

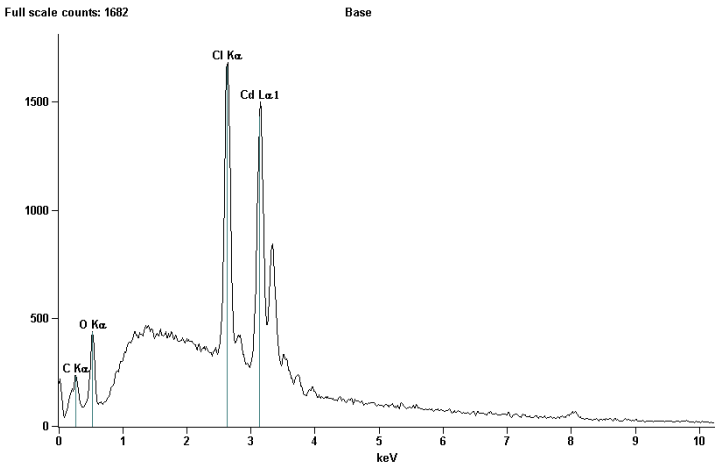


Espectros de EDS do tanino comercial.

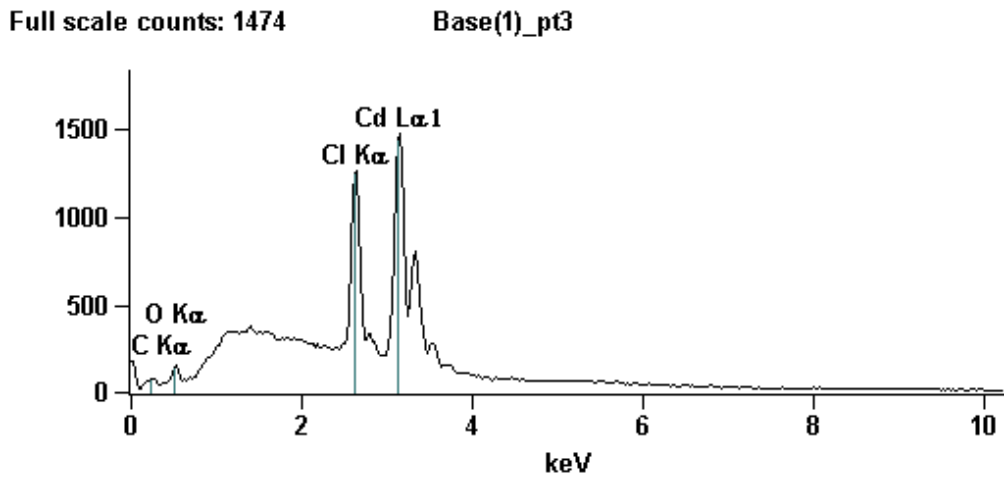
APENDICE E



Espectros de EDS do sólido obtido da remediação de tanino com Cd(II) 23805 ppm, pH 4.

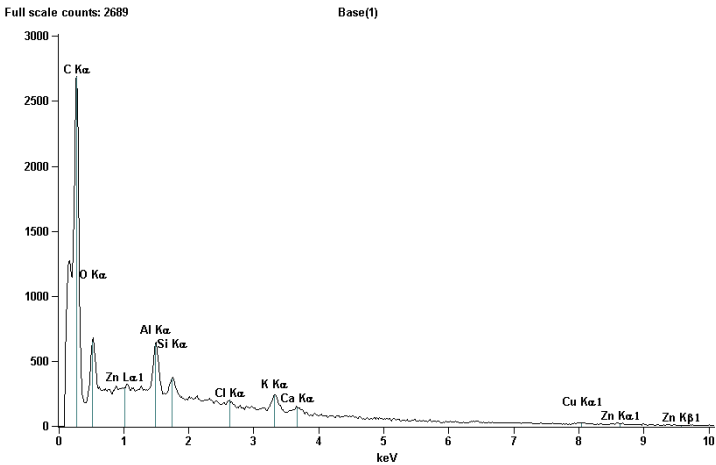


Espectros de EDS do sólido obtido da remediação de tanino com Cd(II) 23805 ppm, pH 7.

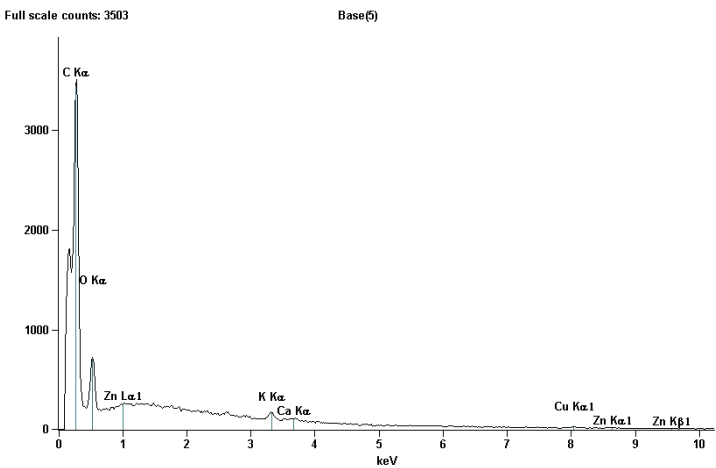


Espectros de EDS do sólido obtido da remediação de tanino com Cd(II) 23805 ppm, pH 10, ponto 3.

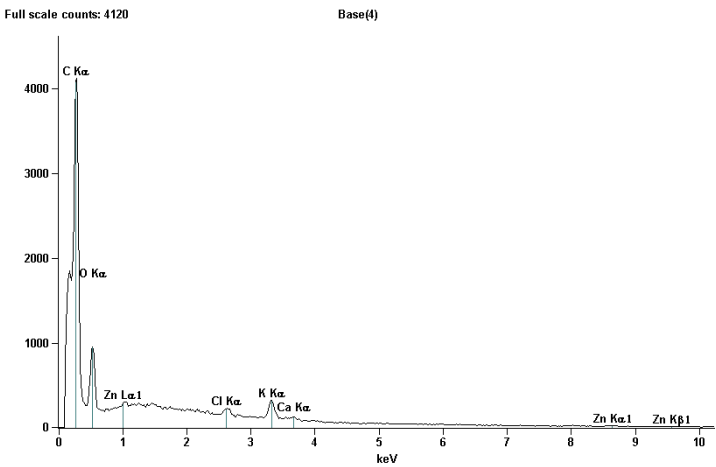
APENDICE F



Espectros de EDS do sólido obtido da remediação de tanino com Zn(II) 200 ppm, pH 4.

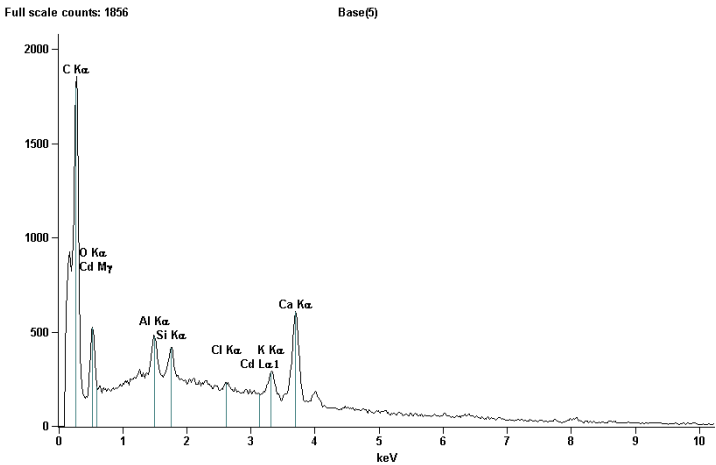


Espectros de EDS do sólido obtido da remediação de tanino com Zn(II) 200 ppm, pH 7.

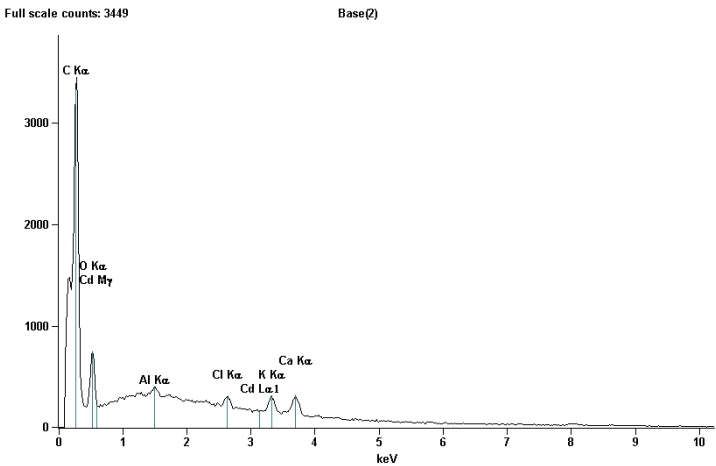


Espectros de EDS do sólido obtido da remediação de tanino com Zn(II) 200 ppm, pH 10.

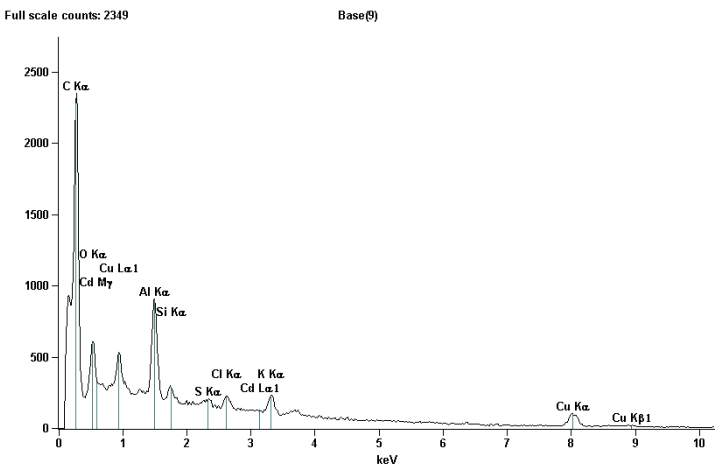
APENDICE G



Espectros de EDS do sólido obtido da remediação de tanino com Cd(II) 20 ppm, pH 4.



Espectros de EDS do sólido obtido da remediação de tanino com Cd(II) 20 ppm, pH 7.

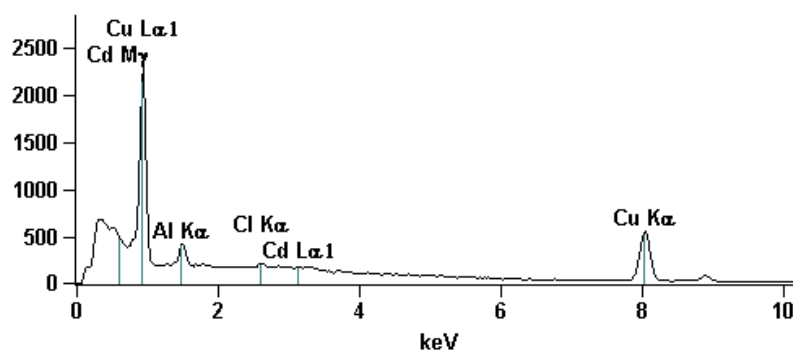


Espectros de EDS do sólido obtido da remediação de tanino com Cd(II) 20 ppm, pH 10.

APENDICE H

Full scale counts: 2280

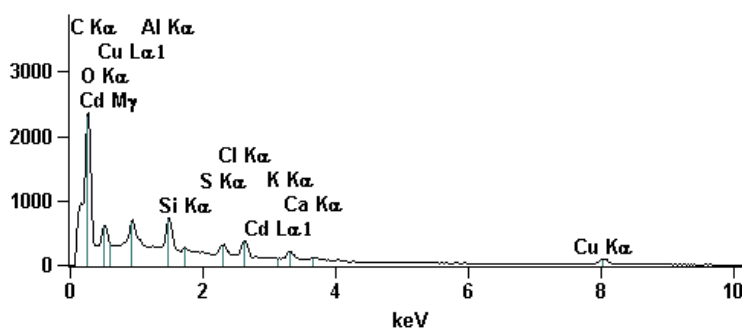
Base(10)_pt1



Espectros de EDS pontual do sólido obtido da remediação de tanino com Cd(II) 20 ppm, pH 10, ponto 1.

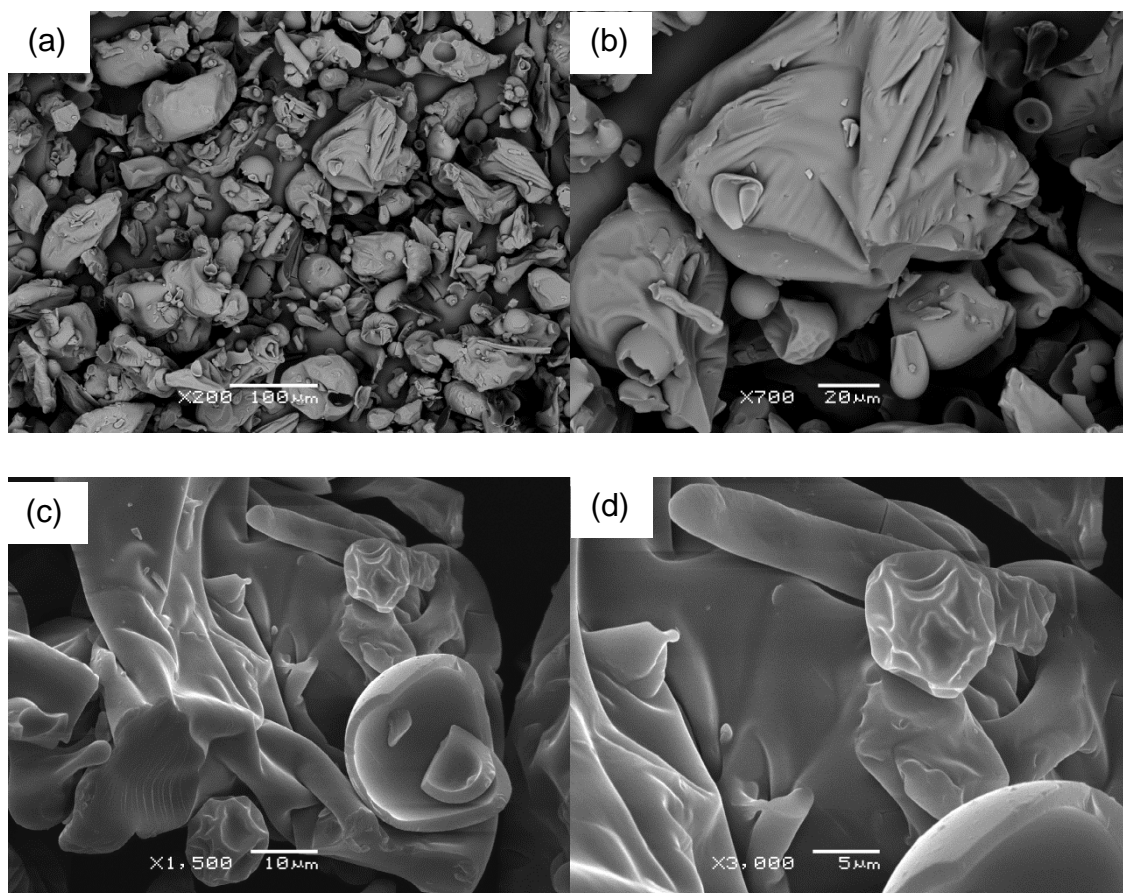
Full scale counts: 2354

Base(10)_pt2

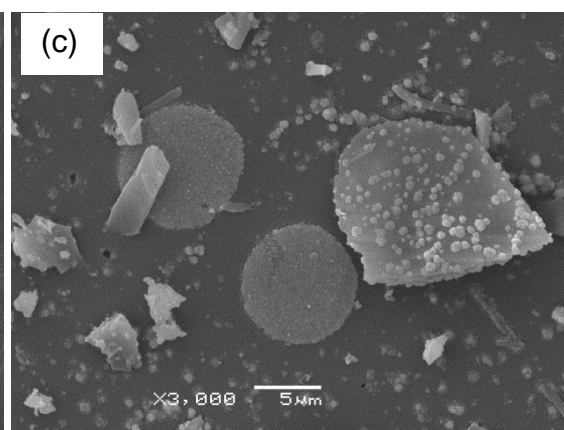
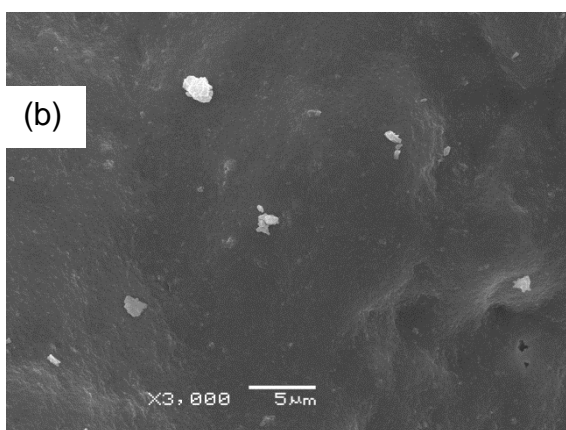
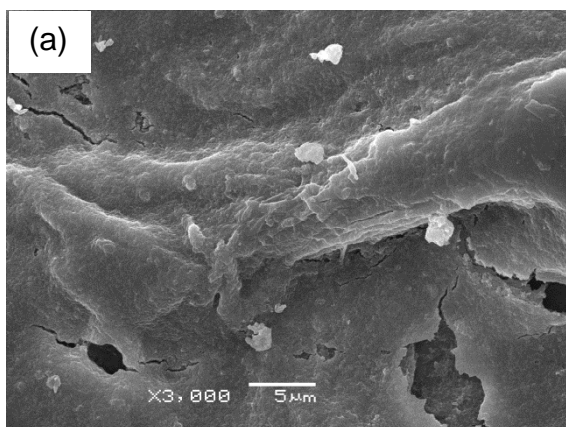


Espectros de EDS pontual do sólido obtido da remediação de tanino com Cd(II) 20 ppm, pH 10, ponto 2.

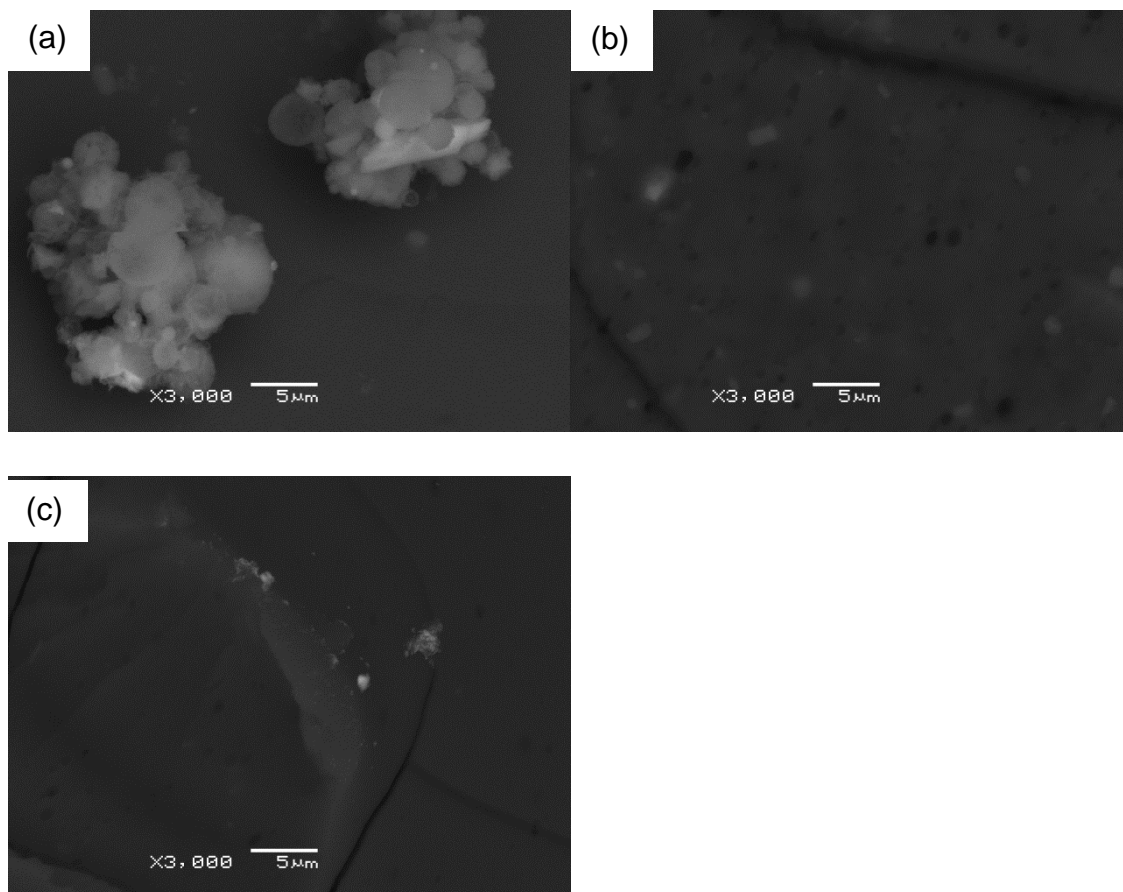
APENDICE I



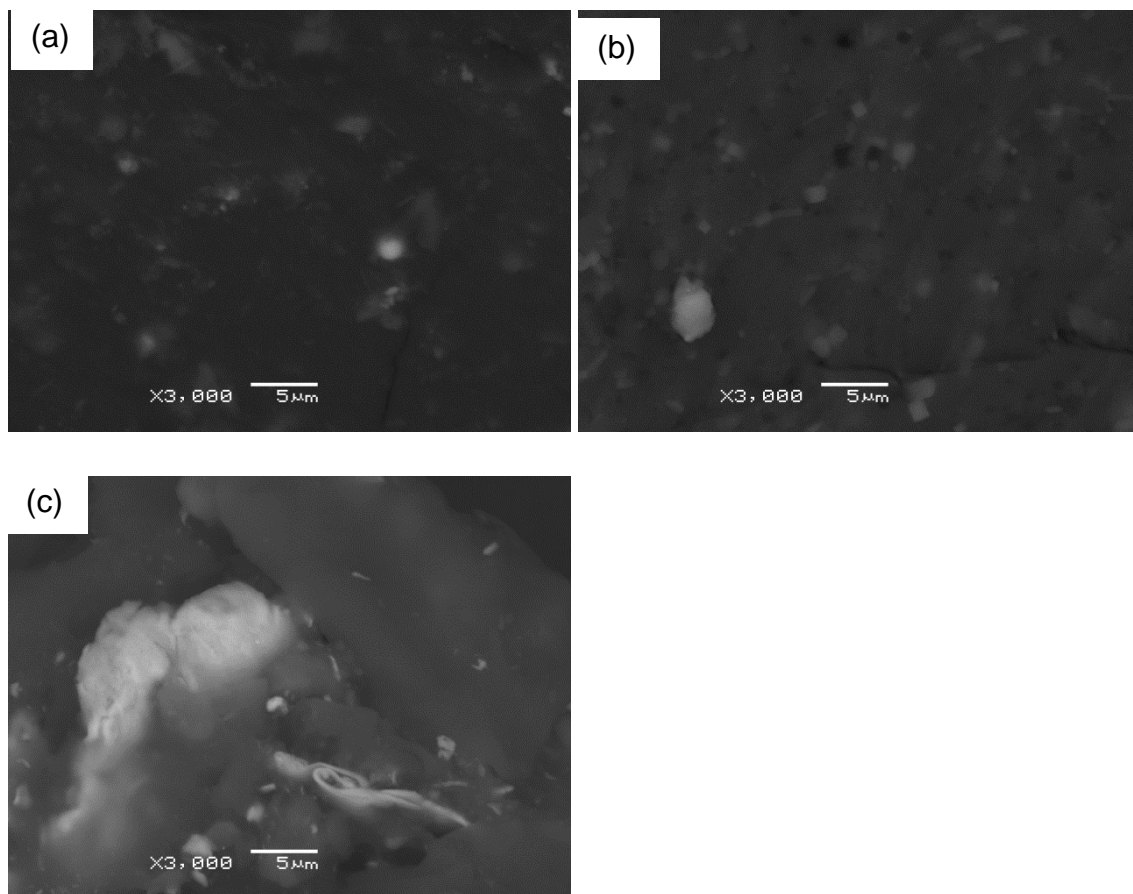
Micrografia do tanino puro com magnificação de (a) 200 vezes, (b) 700 vezes, (c) 1500 vezes e (d) 3000 vezes.



Micrografia do tanino com Cd(II), magnificação de 3000 vezes (a) pH 4, (b) pH 7, (c)pH 10.



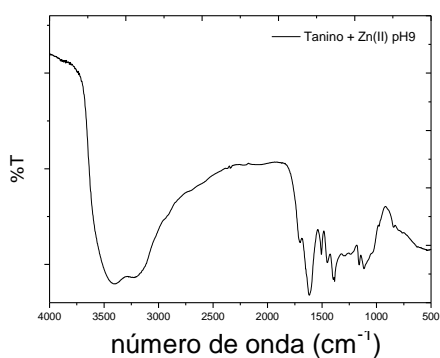
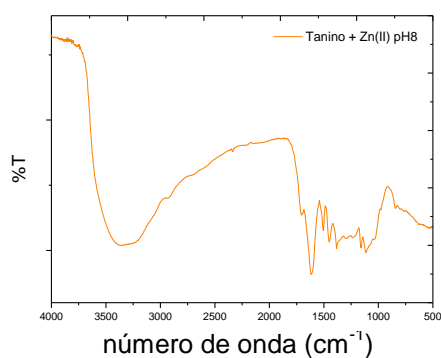
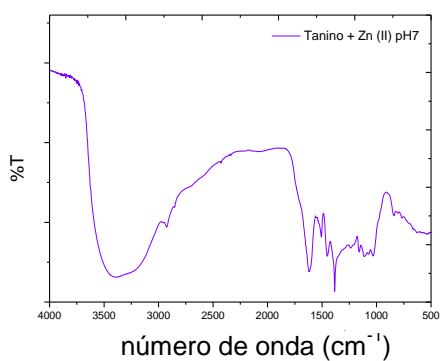
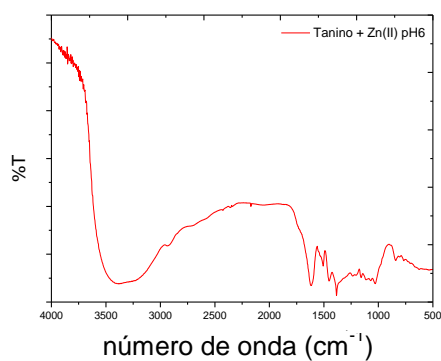
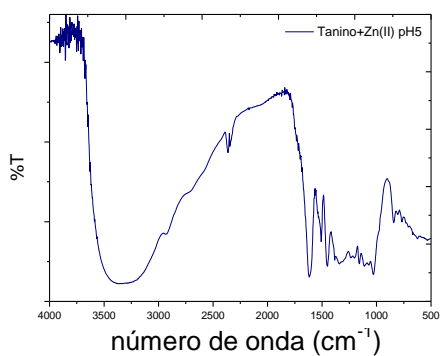
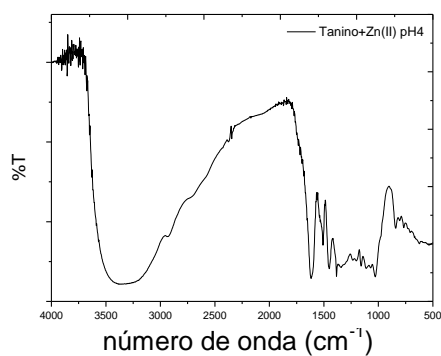
Micrografia do tanino com Zn(II), magnificação de 3000 vezes (a) pH 4, (b) pH 7, (c) pH 10.



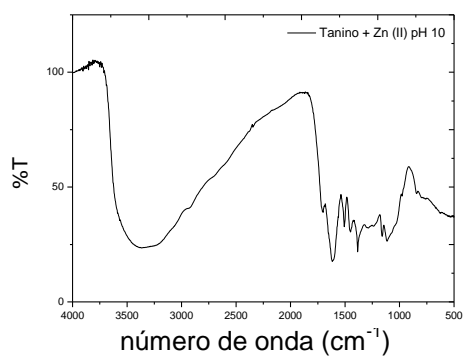
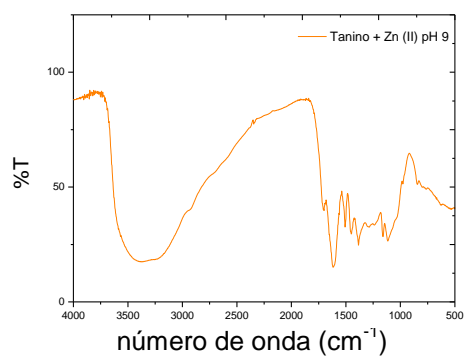
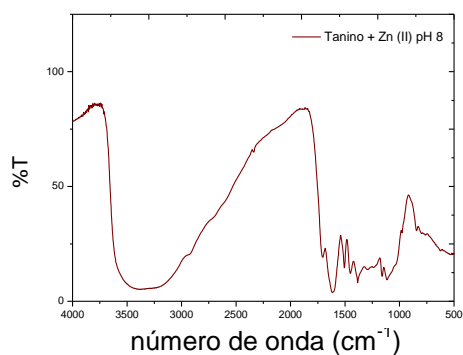
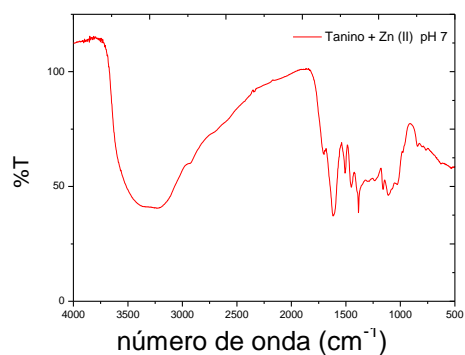
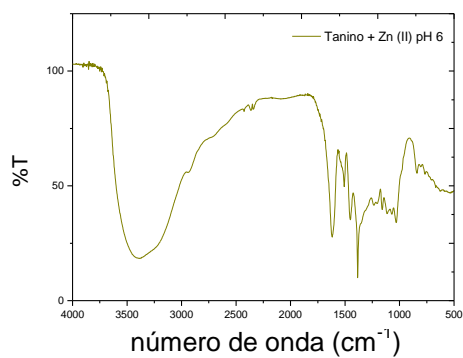
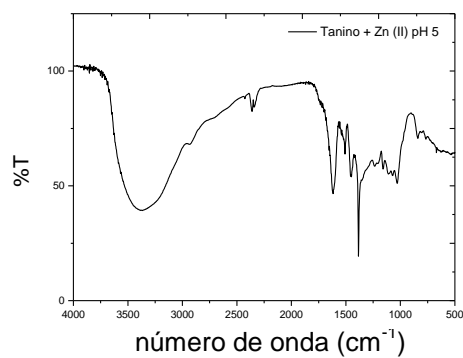
Micrografia do tanino com Cd(II), magnificação de 3000 vezes (a) pH 4, (b) pH 7, (c)pH 10.

APENDICE J

Conjunto dos espectros de IR dos complexos obtidos da remediação 2, com 100 ppm de Zn(II) e 5g/L de tanino.



Conjunto dos espectros de IR dos complexos obtidos da remediação 3, com 200 ppm de Zn(II) e 5g/L de tanino



APENDICE K

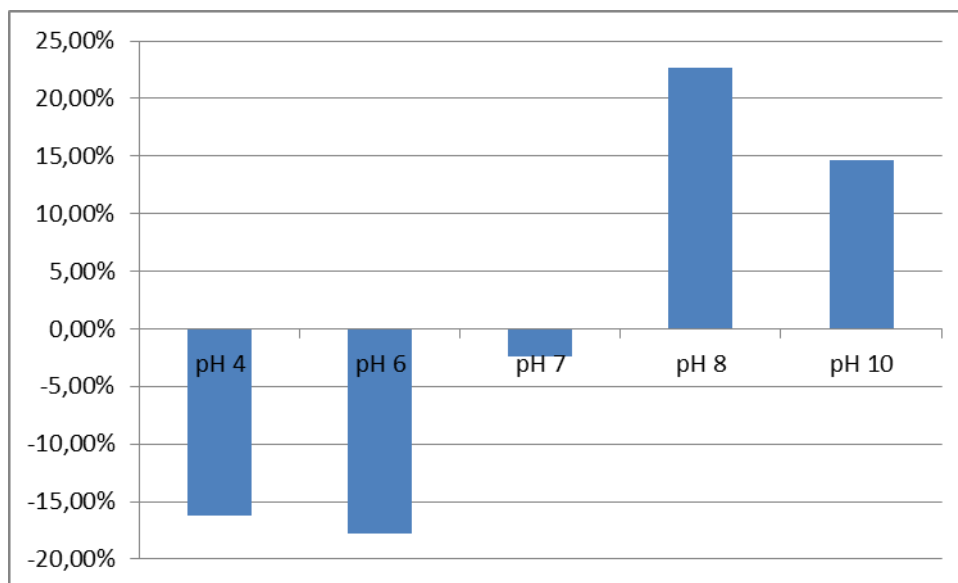


Gráfico mostrando erro nas leituras de EAA da remediação de Zn(II) (200 ppm) com 50 g/L de tanino em diferentes pHs.

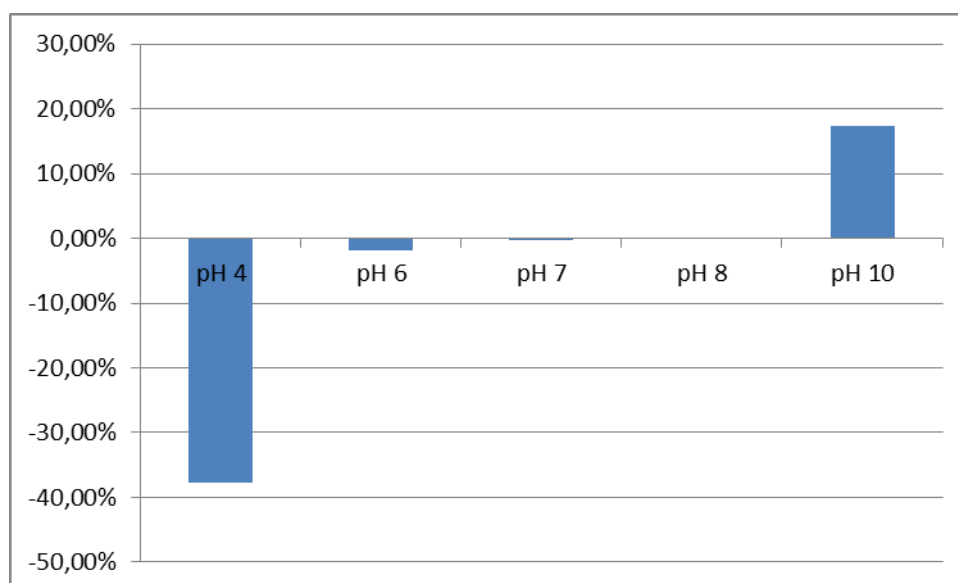


Gráfico mostrando erro nas leituras de EAA da remediação de Cd(II) (20 ppm) com 50 g/L de tanino em diferentes pHs.